

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

TRABAJO FINAL DE GRADO - BACHELOR PROJECT

**Estudio de preparación y
caracterización de espumas de
polipropileno y de alcohol polivinílico
con refuerzos híbridos de naturaleza
celulósica, cargas minerales y
nanopartículas**

MEMORIA

Director:

Marcelo de Sousa Pais Antunes

Autor:

Pedro Pablo Clavier Marti

Tutor:

Prof. Daniel Garcia Almiñana

Grado en ingeniería en Vehiculos Aeroespaciales

Terrassa, Junio 2015



Resumen

Escola Tècnica Superior d'Enginyeries Industrial i Aeronàutica de Terrassa

Grado en Ingeniería en Vehículos Aeroespaciales

Estudio de preparación y caracterización de espumas de polipropileno y de alcohol polivinílico con refuerzos híbridos de naturaleza celulósica, cargas minerales y nanopartículas

realizado por Pedro Pablo Clavier Marti

En las industrias punteras como son la industria aeroespacial o la industria de la automoción el uso de materiales compuestos que ofrezcan mejores prestaciones específicas está volviéndose indispensable para optimizar las propiedades garantizando la máxima reducción de peso. Sin embargo en estas industrias también se ha de cumplir ciertos requisitos de seguridad frente al fuego.

Por todo lo anterior, el objetivo de este estudio es contribuir al progreso de nuevos materiales compuestos. Para esto, se preparará y caracterizarán materiales compuestos basados en espumas de polipropileno (PP) y de alcohol polivinílico (PVA) con combinaciones de distintos refuerzos (Refuerzos de naturaleza celulósica, cargas minerales y/o nanopartículas) con el objetivo de buscar nuevos materiales con propiedades mecánicas específicas mejoradas y mejor comportamiento frente al fuego.

Para esto, se realizarán ensayos frente al fuego de los precursores sólidos, seleccionándose la(s) formulación(es) que presente(n) mejores propiedades frente al fuego para posteriormente ser espumadas y caracterizadas tanto frente al fuego como mecánicamente mediante varios tipos de ensayos.

Agradecimientos

Me gustaría empezar agradeciéndole a mi director de proyecto, Marcelo De Sousa, toda la ayuda y apoyo, puesto que no ha dudado nunca a dedicar tiempo a solventar mis dudas y revisar mi proyecto a independientemente del trabajo que tuviese.

Agradecer también a todos los amigos que he conocido en la universidad y que han contribuido a que cada día tuviera algo especial, un punto de alegría, de energía...definitivamente, sin vosotros no hubiese sido lo mismo! En especial me gustaría agradecerle a Juanjo todo el tiempo compartido, todas las tardes de hacer ejercicios, todas las risas que nos hemos echado sobre cualquier cosa y por todo lo que me has enseñado! Como ya te dije eres como un hermano para mí. Mencionar también a Alejandro (Gran momento el del puente), a Jose (Las inolvidables dominadas en el gimnasio), a Arnau, a Aura y a Mónica por todas las clases, momentos y risas que hemos compartido. A Rubén con el que es último cuatrimestre he tenido oportunidad de conocer mucho más y tener buenas conversaciones! Gracias a ti también Raquel, por todas las conversaciones que hemos estado teniendo estos años, por estar siempre ahí, por aconsejarme y apoyarme siempre en todo. Un abrazo también a Alberto, Savi, Ximo, Felipe, Didac y Andreu por esas paellas y tardes compartidas!

Mencionar también a todos los compañeros de piso que he tenido a lo largo de 4 años, para mí ha sido algo muy especial compartir el día a día con personas tan excepcionales, cada uno me ha aportado una forma diferente de ver la vida y afrontar los problemas así como un montón de buenos momentos, anécdotas, momentos inverosímiles y risas. Querría agradecer también a la colla castellera dels Bergants del campus de Terrassa por acogerme este último cuatrimestre, sois excepcionales y me habéis brindado muy buenos momentos! Gracias también a todos aquellos amigos de Gandía por todos el tiempo compartido, todas las conversas y por apoyarme.

Por último, reservar estas últimas líneas para mi familia, por todos los sacrificios que habéis hecho, por todas las llamadas que hemos tenido, es increíble todo el apoyo que me habéis brindado, ayudándome en mis decisiones y siempre buscando lo mejor para mí y para mi felicidad. En especial mencionar a mi madre, por escucharme siempre sin dudar de mí y resolverme cualquier duda que tuviese con las cosillas del día a día; a mi hermano, por querer siempre lo mejor para mí e intentar ayudarme en cualquier cosa que has podido; y a mi padre, por estar ahí.

Índice general

Resumen	I
Agradecimientos	II
Índice de figuras	V
Índice de tablas.....	VIII
Abreviaciones	IX
Símbolos.....	X
1. Introducción	1
1.1 Objetivo:	1
1.2 Alcance:	1
1.3 Requisitos:	1
1.4 Justificación y utilidad:	3
2. Estado del arte:.....	5
2.1. Materiales compuestos.....	5
2.2. Nanocompuestos	7
2.3. Espumas	10
2.4. Espumas de nanocompuestos	12
2.5. Inflamabilidad	13
3. Materiales:	16
3.1. Matriz polimérica	16
3.2. Fibra lignocelulósica	18
3.3. Retardantes de llama	18
3.3.1 Sílice.....	18
3.3.2 Polifosfato de amonio (APP)	19
3.3.4 Talco.....	20
4. Procedimiento experimental.....	21
4.1. Preparación de los compuestos y las espumas	21
4.1.1. Preparación de los materiales compuestos por mezclado en fundido.....	21
4.1.2. Preparación de los precursores sólidos de espumación por moldeo por compresión.....	25
4.1.3. Preparación de las espumas por disolución de CO ₂	26
4.2. Caracterización de los compuestos y espumas	29

4.2.1. Análisis de la estructura celular por microscopía electrónica de barrido (SEM)	29
4.2.2. Análisis del comportamiento frente al fuego.....	31
4.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA)	33
4.2.4. Análisis térmico-mecánico-dinámica (DMTA).....	34
5. Resultados y discusión	36
5.1. Caracterización de los precursores sólidos	36
5.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM) del sólido	39
5.3. Calorimetría de cono de los precursores sólidos	40
5.4. Espumación	46
5.4.1. Muestras preliminares.....	46
5.4.2. Optimización de las condiciones de espumación	47
5.4.3. Absorción del CO ₂	48
5.5. Calorimetría de cono de las espumas	49
5.6. Caracterización térmica mecánico-dinámica (DMTA)	51
5.7. Análisis termogravimétrico (TGA).....	54
5.8 Microscopia electrónica de barrido (SEM) de las espumas	58
6. Justificación económica	61
7. Consideraciones medioambientales y de seguridad	62
7.1. Impacto medioambiental	62
7.2. Medidas de seguridad	63
8. Planificación y programación temporal.....	66
9. Conclusiones y recomendaciones.....	68
10. Bibliografía.....	71

Índice de figuras

Figura 2.1. Esquema mostrando diferencias en la fracción volumétrica, tamaño, forma, distribución y orientación de un refuerzo en forma de fibra en un material compuesto.	5
Figura 2.2. Esquema mostrando los diferentes tipos de nanopartículas y su interacción con la matriz polimérica. Adaptado de (Wilkie y Morgan 2012)	8
Figura 2.3. Esquema mostrando los tres diferentes tipos de nanocompuestos que se pueden llegar a obtener. Obtenido de (Sinha Ray y Okamoto 2003).	9
Figura 2.4. Comparativa entre algunas propiedades de distintos materiales sólidos y espumas. Obtenido de (Sousa Pais Antunes 2010)	11
Figura 2.5. Resumen de los posibles efectos sinérgicos observados en las espumas de nanocompuestos.	13
Figura 2.6. Esquema de los procesos físicos y químicos en el ciclo de combustión de un polímero. Adaptado de (Wilkie y Morgan 2012).....	14
Figura 2.7. Representación esquemática del ciclo de combustión de un polímero y los principales métodos de acción de los retardantes de llama. Adaptado de (Wilkie y Morgan 2012)	15
Figura 4.1. (a) Fotografía de la estufa con circulación de aire forzado J.P. Selecta modelo Dry-Big 2003740 y (b) fotografía del alcohol polivinílico (PVA) y del polifosfato de amonio (APP) en bandejas de aluminio.	21
Figura 4.2. Fotografía de todos los componentes utilizados para la preparación de los compuestos.....	22
Figura 4.3. (a) Fotografía del mezclador interno Brabender Plasti-Corder usado en la preparación de los compuestos y (b) detalle de la cámara y husillos mezcladores.	23
Figura 4.4. Esquema-resumen del procedimiento de mezclado en fundido.....	24
Figura 4.5. (a) Fotografía de la prensa de platos calientes utilizada en la preparación de los precursores sólidos y (b) detalle de los platos de calentamiento y de la zona de enfriamiento.	26
Figura 4.6. (a) Fotografía del molde y de las placas utilizadas en la preparación de los precursores sólidos por moldeo por compresión y (b) fotografía de la disposición del compuesto en el molde antes de la etapa de moldeo.	26
Figura 4.7. (a) Fotografía del reactor de alta presión, (b) fotografía de la bombona de 50 litros de CO ₂ y del sistema de conexión, (c) fotografía del molde abierto y (d) fotografía del montaje completo de la máquina	27
Figura 4.8. Fotografía de la disposición del ventilador para refrigerar el reactor.	29
Figura 4.9. a) Fotografía del microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5610, b) y c) fotografías de la colocación de las muestras en la probeta.	30
Figura 4.10. a) Fotografía del pulverizador catódico Bal-Tec SCD 005 y b) de la probeta recubierta de oro.....	30
Figura 4.11. Fotografía de las muestras espumadas que fueron analizadas donde se indica la dirección de espumación (VD) y en la dirección lateral (WD).	31

Figura 4.12. a) Fotografía del porta-muestras con una probeta, b) del porta-muestras junto con la lana de vidrio y c) de la combustión de una muestra.	33
Figura 4.13. a) Fotografía del analizador termogravimétrico TGA/DSC 1 Mettler Toledo Star System y b) detalle de la cámara de este.	33
Figura 4.14. a) Fotografía de la sierra vertical (izquierda) y b) de la pulidora (derecha)	34
Figura 4.15. Fotografía del analizador termogravimétrico térmico-mecánico-dinámico DMA Q800 (TA Instruments): a), vista general del modelo; b), detalle de las mordazas con la probeta.	35
Figura 5.1. Fotografía de los compuestos obtenidos al finalizar la etapa de mezclado en fundido y de algunos de los precursores sólidos obtenidos por moldeo por compresión.	36
Figura 5.2. Fotografía del polvo resultante del mezclado en fundido de los distintos componentes, así como del precursor sólido obtenido por moldeo por compresión (pruebas iniciales).	38
Figura 5.3. Micrografías de la superficie de fractura del precursor sólido de referencia (SS) obtenidas por microscopía electrónica de barrido a a) 25 aumentos y a b) 1500 aumentos.....	39
Figura 5.4. Curvas características de HRR frente al tiempo para todos los precursores sólidos.....	40
Figura 5.5. Curvas características de HRR frente al tiempo de las formulaciones Ref. y SA.	41
Figura 5.6. Curvas características de HRR frente al tiempo de las formulaciones C25 y C30.....	42
Figura 5.7. Curvas características de HRR frente al tiempo de las formulaciones SA y C30.	43
Figura 5.8 Curvas características de HRR frente al tiempo de las formulaciones ST y SS.	43
Figura 5.9. Curvas características de HRR frente al tiempo de las formulaciones SA y SS.	44
Figura 5.10. Fotografía de los residuos que quedaron tras el cono calorimétrico	45
Figura 5.11. Muestra espumada preliminar en la que se puede observar la separación de fases entre el PP y el PVA.....	46
Figura 5.12. Muestra espumada preliminar en la que se pueden observar los trozos de PVA que quedaron disgregados.	47
Figura 5.13. Muestras espumadas a) (F1), b) F2 y c) F3.	48
Figura 5.14. Curvas características de HRR frente al tiempo del precursor sólido SS y respectivas espumas F1 y F2.....	50
Figura 5.15. Fotografía de los residuos que quedaron tras el cono calorimétrico del precursor sólido SS y respectivas espumas.	51
Figura 5.16. Curvas del ensayo de DMTA del precursor sólido SS (formulación sin sílice).....	52
Figura 5.17. Curvas obtenidas del ensayo DMTA del sólido de Arboform.	53
Figura 5.18. Curvas del ensayo de DMTA de la espuma F3 (formulación sin sílice, SS).	53

Figura 5.19. Gráfica de la pérdida de peso del Arboform respecto la temperatura y la derivada de esta.....	54
Figura 5.20. Gráfica de la pérdida de peso del precursor sólido de matriz polimérica y Arboform (Ref.) con la temperatura y la derivada de esta.	55
Figura 5.21. Gráfica de la pérdida de peso del precursor sólido SS (formulación sin sílice) con la temperatura y la derivada de esta.....	56
Figura 5.22. Gráfica de la pérdida de peso de la muestra espumada (formulación sin sílice) con la temperatura y la derivada de esta.....	57
Figura 5.23. a) y b) Micrografías a 500 aumentos de la parte central del disco espumado de la formulación sin sílice (SS).	58
Figura 5.24. a) y b) Micrografías a 200 aumentos de la parte central del disco espumado de la formulación sin sílice (SS).	60
Figura 7.1. Fotografía de la mascarilla que se utilizó durante la manipulación de los materiales en polvo.	63
Figura 7.2. Fotografía de os instrumentos utilizados durante la manipulación y uso de las Brabender y de la prensa.....	64
Figura 7.3. Fotografía de los guantes y el extintor que se encuentran en la sala del cono calorimétrico.	65
Figura 8.1. Diagrama de Gantt definitivo del proyecto.....	67

Índice de tablas

Tabla 2.1. Comparación entre algunas propiedades específicas de fibras naturales y de fibras sintéticas (valores típicos). Adaptado de (Satyanarayana, Arizaga y Wypych 2009)	6
Tabla 2.2. Propiedades físico-mecánicas de algunas fibras naturales (valores típicos). Adaptado de (Faruk et al. 2012)	7
Tabla 3.1. Principales propiedades del alcohol polivinílico (PVA) MonoPol C100	16
Tabla 3.2. Principales propiedades del PP homopolímero lineal Moplen HP501L	17
Tabla 3.3. Principales propiedades del HMS-PP Daploy WB130HMS	17
Tabla 3.4. Principales propiedades del compuesto Arboform F45 natur	18
Tabla 3.5. Principales propiedades de la sílice SIPERNAT 310	19
Tabla 3.6. Principales propiedades del APP Exolit AP 422.....	19
Tabla 3.7. Principales propiedades del talco Luzenac T84 HAR.....	20
Tabla 4.1. Tabla de las diferentes formulaciones a ensayar (% en peso)	22
Tabla 4.2. Condiciones de preparación de los compuestos por mezclado en fundido.....	25
Tabla 5.1. Dimensiones y densidades de los precursores sólidos.	37
Tabla 5.2. Valores característicos obtenidos a partir de los ensayos de cono calorimétrico	41
Tabla 5.3. Tabla descriptiva de los residuos obtenidos al final de los ensayos de calorimetría de cono.	45
Tabla 5.4. Parámetros característicos de espumación.	47
Tabla 5.5. Parámetros característicos usados de espumación.	48
Tabla 5.6. Dimensiones y densidades de las espumas.	48
Tabla 5.7. Tabla de los valores obtenidos sobre la absorción de CO ₂	49
Tabla 5.8. Valores característicos obtenidos a partir de los ensayos de cono calorimétrico del precursor sólido SS y respectivas espumas.	49
Tabla 5.9. Dimensiones, masa y densidades de las probetas utilizadas en el ensayo de caracterización térmica-mecánica-dinámica.	51
Tabla 5.10. Tabla de las propiedades analizadas mediante el ensayo DMTA ...	54
Tabla 5.11. Tabla resumen de los parámetros obtenidos por TGA	57
Tabla 5.12. Tamaños de celda en la muestra del centro de la probeta espumada (formulación sin sílice, SS).....	59
Tabla 5.13. Tabla del número de celdas en la muestra del centro de la probeta espumada.....	60
Tabla 6.1. Tabla de los costes del proyecto.....	61
Tabla 7.1. Tabla del impacto medioambiental del proyecto	62
Tabla 8.1. Tabla de las tareas del proyecto	66

Abreviaciones

CCP	Centre Català del Plàstic
PP	Polipropileno
PVA	Alcohol polivinílico
UT	Universal Time
TGA	Análisis termogravimétrico (Thermogravimetric analysis)
DMTA	Análisis térmico-mecánico-dinámico (Dynamic Mechanical Thermal Analysis)
DSC	Calorimetría diferencial de barrido (Differential scanning calorimetry)
XRD	Cristalografía de rayos X (X-ray Diffraction).
SEM	Microscopio electrónico de barrido (Scanning electron microscope)
MMT	Montmorillonita
APP	Polifosfato Amónico
HDT	Temperatura de distorsión bajo carga (Heat Distorsion Temperature)
HMS	Alta resistencia al fundido (High Melt Strength)
MFI	Índice de fluidez gravimétrico (Melt flow index)
BET	Teoría de Brunauer–Emmett–Teller
TTI	Tiempo de ignición (Time to ignition)
APP	Polifosfato Amónico
HRR	Ratio de liberación de calor (Heat Release Ratio)
PHRR	Pico máximo de HRR (Maximum Peak of HRR)
Pol.	Matriz polimérica
Ref.	Formulación de referencia: Matriz polimérica y Arboform
SA	Sin APP, referente a la formulación sin este componente
ST	Sin Talco, referente a la formulación sin este componente
SS	Sin SiO ₂ , referente a la formulación sin este componente
C25	Referente a la formulación completa con un 25% en peso de cargas
C30	Referente a la formulación completa con un 30% en peso de cargas
PF	Espuma preliminar (Preliminary Foam)
F	Espuma (Foam)

Símbolos

ρ	Densidad
d_{50}	Tamaño medio de partícula
E'	Módulo de almacenamiento
E''	Módulo de pérdidas
$\tan \delta$	E'/E''
P	Presión
Δ	Incremento
t	Tiempo

1. Introducción

1.1 Objetivo:

El principal objetivo de este trabajo consistirá en contribuir al desarrollo de nuevos materiales plásticos con propiedades tecnológicas mejoradas; en particular, preparar y caracterizar materiales compuestos basados en espumas de polipropileno (PP) y de alcohol polivinílico (PVA) con combinaciones de distintos refuerzos, en particular distintos porcentajes y combinaciones de refuerzos de naturaleza celulósica, cargas minerales y/o nanopartículas, con el objetivo de desarrollar nuevos materiales estructurales con propiedades mecánicas específicas mejoradas y mejor comportamiento frente al fuego.

1.2 Alcance:

Este estudio empezará con una revisión del estado del arte, donde se buscará información de los materiales que se vayan a utilizar así como de experimentos anteriores. Seguidamente se empezará con la preparación de los distintos compuestos por mezclado en fundido utilizando un mezclador interno. Una vez se hayan preparado algunas mezclas se podrá empezar con los ensayos para caracterizar las propiedades de los distintos compuestos frente al fuego. Los ensayos a realizar serán: Caracterización de la estabilidad térmica (TGA), termomecánica (DMTA) y al fuego (cono calorimétrico). Junto con la realización de estos ensayos cabe la posibilidad también de realizar una caracterización complementaria mediante las técnicas DSC, XRD o SEM. Los resultados obtenidos del cono calorimétrico se utilizarán para determinar y seleccionar cuál(es) de las formulaciones presenta(n) mejores propiedades frente al fuego. Las formulaciones seleccionadas serán entonces utilizadas para la preparación de los precursores sólidos utilizando el mezclador interno. Cuando algunas de las probetas hayan sido preparadas, estas serán espumadas mediante la disolución de CO₂ a alta presión. Posteriormente estas espumas serán caracterizadas determinándose los siguientes parámetros: densidad, estructura celular, comportamiento al fuego y comportamiento termomecánico. Por último se realizará la interpretación de los resultados que serán discutidos para obtener las conclusiones de este estudio.

1.3 Requisitos:

- Como matriz polimérica del compuesto se utilizará una mezcla de polipropileno (PP) y de alcohol polivinílico (PVA), optimizada en sus proporciones en estudios preliminares llevados a cabo en el Centre Català del Plàstic.

- Como refuerzo renovable se utilizará un material comercial llamado Arboform®, el cual consiste en una mezcla de lignina y celulosa con plastificantes compactada en forma de *pellets*.
- Adicionalmente al refuerzo renovable, se utilizarán diferentes combinaciones de cargas minerales de SiO₂ y talco micrométrico, las cuales se añadirán a un retardante de llama orgánico (polifosfato amónico, APP) buscando efectos sinérgicos para mejorar el comportamiento frente al fuego de los materiales.
- Para poder preparar las mezclas de los compuestos con las diferentes proporciones de cada componente se utilizará un mezclador interno de la marca Brabender con una cámara de 50 cm³ de capacidad.
- Previamente a la caracterización mecánica y al fuego, los compuestos preparados en el mezclador interno serán moldeados por compresión utilizando una prensa de platos calientes IQAP LAP PL-15 y respectivos moldes para preparar precursores con un espesor de 3 mm.
- La espumación se realizará en un reactor de alta presión BüchiGlasuster utilizando CO₂ como agente espumante. Dicho CO₂ será alimentado en el reactor mediante una bombona de 50 litros de CO₂ líquido.
- La caracterización térmica de los sólidos de referencia y de las espumas resultantes se realizará usando analizador termogravimétrico TGA/DSC 1 Mettler Toledo Star System.
- La caracterización mecánica de los sólidos de referencia y de las espumas resultantes se realizará usando un analizador térmico-mecánico-dinámico DMA Q800 (TA Instruments).
- La estructura celular de las espumas será caracterizada utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5610.
- El comportamiento frente al fuego de los sólidos de referencia y de las espumas resultantes se realizará utilizando un calorímetro de cono de la marca INELTEC siguiendo la norma ISO 5660-1 (*Reaction to fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate – Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method)*).

1.4 Justificación y utilidad:

La tendencia actual a nivel industrial en sectores como el sector aeronáutico o la automoción es la de promover el uso de materiales que ofrezcan cada vez mejores prestaciones específicas, tratando de optimizar sus propiedades garantizando la máxima reducción de peso del componente. De hecho tal y como se remarca en la bibliografía (Williams y Starke 2003) en estos sectores los esfuerzos de los diseñadores se centran en encontrar materiales que además de reducción de peso (parámetro clave a la hora de reducir los costes de uso) ofrezcan también valor añadido en otros aspectos de forma que mejoren la eficiencia del vehículo y permitan reducir así los costes de operación.

Por ello, no es de extrañar el creciente uso de materiales compuestos basados en polímeros, los cuales se caracterizan por su reducida densidad, además de facilidad de conformado y amplio rango de propiedades. Estos también destacan por su aplicación cada vez mayor en el sector de la construcción (Fowler 1999; Bakis et al. 2002) aunque esta se ve un poco ralentizada a causa del mayor precio en comparación de los materiales tradicionales.

La espumación de sendos polímeros permite reducir aún más la densidad y dotarles de compresibilidad, extendiendo su posible rango de aplicaciones, de hecho ya en el 2000 el mercado de la espumas de plásticos ocupó 2 billones de dólares (Lee et al. 2005; Hansen 1993). Cabe destacar también que las espumas presentan otras propiedades interesantes derivadas de su particular estructura celular como son una reducida conductividad térmica y eléctrica (aislamiento térmico y eléctrico) o una elevada capacidad para absorber energía (absorbedores de impacto) (Hansen 1993). Existiendo pues una gran variedad de espumas que presentaran diferentes propiedades pudiendo ser estas rígidas o flexibles, de celda abierta o cerrada, de diferentes tamaños de celda entre otros parámetros. Sin embargo, en muchas aplicaciones se exige que las espumas presenten unas mínimas prestaciones frente al fuego así como unos requerimientos mecánicos, que en muchos casos no se cumplen debido a una bajada en las mismas inherente al proceso de espumación.

Por todo lo anterior, se hace necesario el uso y estudio de diferentes formulaciones y refuerzos que doten al material de estas propiedades ya que el polipropileno se consume muy rápidamente. De hecho, al exponerse al calor el polipropileno empieza a degradarse con la rotura aleatoria de cadenas, formando una mezcla de hidrocarburos combustibles y lubricantes, lo cual dota de gran inflamabilidad al polipropileno (Wilkie y Morgan 2012). Además, este proceso tiene lugar sin desprender humo ni residuo carbonáceo debido a la falta de entrecruzamientos en el polipropileno.

Por lo tanto, se hará uso de aditivos sinérgicos y de estrategias como el uso de mecanismos intumescentes frente a la llama para mejorar el comportamiento de la llama sin perjudicar excesivamente las propiedades mecánicas (Faghihi, Morshedian y Ahmadi 2008; Wilkie y Morgan 2012) y evitando el uso de compuestos halogenados, los cuales, a pesar de su gran efectividad, están cada vez más restringidos por su toxicidad y los problemas medioambientales que pueden generar (Lee et al. 2005; Wang et al. 2007; Zhao et al. 2008). El funcionamiento del mecanismo intumescente se basará en la creación de barreras físicas que dificulten la manutención de la llama, así como su propagación. Este consistirá en la creación de una barrera en la superficie del material conformada por residuos carbonáceos. Su función consistirá en el aislamiento de las capas inferiores del material dificultando la transferencia de calor y capturando los gases volátiles para dificultar que estos alimenten la llama (Faghihi, Morshedian y Ahmadi 2008).

2. Estado del arte:

2.1. Materiales compuestos

Los materiales compuestos son materiales que surgen de la combinación de al menos dos componentes o fases, una fase mayoritaria comúnmente denominada matriz y una fase dispersa o dispersada, la cual puede ser discontinua o continua, y que se caracterizan por tener características finales mejoradas relativamente a las de sus componentes por separado. Sin embargo, hay que tener en cuenta que, para que un material se pueda denominar “material compuesto”, es necesario que cada uno de sus componentes siga existiendo como una fase distinta y diferenciada (existencia de una interfase), siendo diferentes en naturaleza, forma y/o función. De hecho (Besednjak 2005) indica que la identificación de los materiales y la de su interfase debe ser posible de distinguir por medios físicos.

En los materiales compuestos se distinguen al menos dos fases, una fase mayoritaria continua típicamente denominada matriz y una fase dispersada, la cual puede ser continua o discontinua, comúnmente denominada refuerzo. La matriz es la fase encargada de transmitir los esfuerzos al refuerzo, así como de proteger y albergar al refuerzo; mientras que la fase dispersada tiene la función de mejorar alguna(s) característica(s) de la matriz. Por ello, las propiedades de un material compuesto dependerán de la composición y cantidad relativa de ambas fases, así como de su interacción y de la geometría del refuerzo interviniendo la forma, tamaño, distribución y orientación de este (Besednjak 2005; Lee et al. 2005), tal como se muestra en la Figura 2.1:

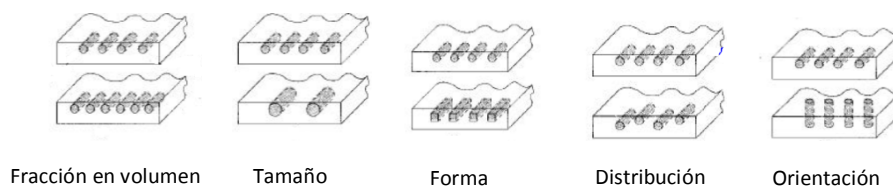


Figura 2.1. Esquema mostrando diferencias en la fracción volumétrica, tamaño, forma, distribución y orientación de un refuerzo en forma de fibra en un material compuesto.

Los materiales compuestos pueden clasificarse según la naturaleza química de la matriz en materiales compuestos de matriz metálica, cerámica o polimérica. Resumidamente, los materiales compuestos de matriz metálica se caracterizan por un buen balance de resistencia mecánica y reducida densidad (elevada resistencia mecánica específica); los compuestos de matriz cerámica se

caracterizan por su superior tenacidad frente a cerámicas convencionales; y los compuestos de matriz polimérica presentan superiores resistencia y rigidez, resistencia a la corrosión y a los agentes químicos frente a los respectivos polímeros de referencia, manteniendo ciertas características tales como su facilidad para ser moldeados, en particular si la matriz polimérica es de naturaleza termoplástica (Besednjak 2005).

Por otra parte, entre los refuerzos se suele distinguir entre fibras continuas, fibras discontinuas y partículas si se atiende a la geometría. Las fibras continuas, en el caso de que se encuentren orientadas longitudinalmente, se caracterizan por reforzar mecánicamente la matriz en dicha dirección longitudinal, mientras que en el caso de las fibras discontinuas dicho refuerzo dependerá de si estas son orientadas hacia alguna dirección en concreto. Estos también se pueden distinguir según su naturaleza, donde la clasificación más común es entre fibras de naturaleza cerámica, como la fibra de vidrio o la fibra de carbono, fibras metálicas (ej.: fibra de boro) o fibras de naturaleza polimérica, tales como el Kevlar (Besednjak 2005).

Por otra parte, últimamente el uso de refuerzos basados en fibras de origen vegetal está experimentando un rápido crecimiento. Esto es debido a que, además de representar una fuente de material ecológico, típicamente son menos costosas y provienen de fuentes renovables (Tabla 2.1). Además permiten incorporar mejoras en propiedades mecánicas como la rigidez y la resistencia del material mientras que al contar con baja densidad (Tabla 2.2) permiten mejoras en las propiedades específicas (Tabla 2.1 y Tabla 2.2). Aun así cabe destacar que en estos compuestos el tratamiento de las fibras es determinante a la hora de obtener resultados puesto que estas suelen ser afectadas por factores como la humedad (Faruk, Bledzki y Matuana 2007; Ichazo et al. 2001; Zhang et al. 2012; Ardanuy, Antunes y Velasco 2012).

Tabla 2.1. Comparación entre algunas propiedades específicas de fibras naturales y de fibras sintéticas (valores típicos). Adaptado de (Satyanarayana, Arizaga y Wypych 2009)

Tipo de fibra	Densidad (g/cm ³)	Tensión de rotura específica (GPa·cm ³ /g)	Módulo de Young específico (GPa·cm ³ /g)
Fibra lignocelulósica	0.6-1.2	1.60-2.95	10-130
Fibra de vidrio (E-glass)	2.6	1.35	30
Fibra de Kevlar	1.4	2.17	90
Fibra de carbono	1.8	1.71	130

Tabla 2.2. Propiedades físico-mecánicas de algunas fibras naturales (valores típicos). Adaptado de (Faruk et al. 2012)

Tipo de fibra	Densidad (g/cm ³)	Tensión de rotura (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Elongación a rotura (%)
Abacá	1.5	400	12	3-10
Bagazo	1.25	290	17	-
Bambú	0.6-1.1	140-230	11-17	-
Lino	1.5	345-1035	27.6	2.7-3.2
Cáñamo	1.48	690	70	1.6
Yute	1.3	393-773	26.5	1.5-1.8
Kenaf	-	930	53	1.6
Sisal	1.5	511-635	9.4-22	2.0-2.5
Ramio	1.5	560	24.5	2.5
Palma Aceitera	0.7-1.55	248	3.2	25
Piña	0.8-1.6	400-627	1.44	14.5
Coco	1.2	175	4-6	30
Curauá	1.4	500-1150	11.8	3.7-4.3

2.2. Nanocompuestos

Dentro del campo de los materiales compuestos debemos destacar los nanocompuestos, los cuales se caracterizan por tener al menos un refuerzo en el cual una de sus dimensiones se encuentra en el rango nanométrico ($1 \text{ nm} \equiv 10^{-9} \text{ m}$). Este rasgo distintivo les permite reforzar el material a escala nanométrica mejorando las características del material (Lee et al. 2005). Estas mejoras ocurren aun cuando son añadidos en baja concentración (1-5%), ya que estas partículas tienen una gran superficie de interacción con la matriz polimérica (Figura 2.2). Pudiendo mejorar así estas sin aumentar excesivamente la densidad del material (Winey y Vaia 2011; Sinha Ray y Okamoto 2003). Por tanto, su característica de permitir mejoras en el material con baja concentración ayuda a evitar los defectos que aparecen cuando un refuerzo se encuentra en alta concentración y tiene problemas de dispersión. Además este tipo de refuerzo permite, en ciertos casos, mejorar la rigidez sin pérdida de tenacidad. Por último destacar que otras propiedades como la temperatura de distorsión bajo carga (HDT – *Heat Distortion Temperature*) y la resistencia al fuego también se pueden mejorar con el uso de este tipo de refuerzos, ya que actúan modificando la fase condensada que aparece en el proceso de combustión (Lee et al. 2005; Zhang y Horrocks 2003; Sinha Ray y Okamoto 2003).

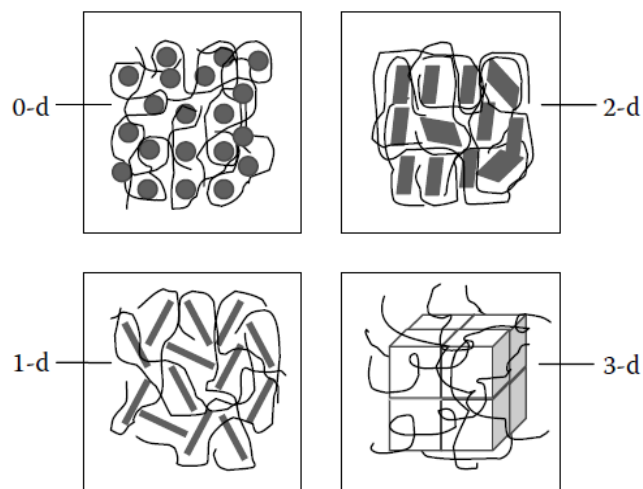


Figura 2.2. Esquema mostrando los diferentes tipos de nanopartículas y su interacción con la matriz polimérica. Adaptado de (Wilkie y Morgan 2012)

Como se ve en la figura 2.2 se pueden encontrar distintos tipos de nanopartículas según el número de dimensiones que no son nanométricas, siendo las nanopartículas con forma laminar aquellas en las que solo hay una dimensión en escala nanométrica, el espesor que es de unos pocos nanómetros. Unas de sus características destacables es que crean un camino tortuoso que dificulta el movimiento de las moléculas de gas a través de la matriz polimérica, permitiendo así la elaboración de materiales con propiedades barrera mejoradas. Además, al presentar solo 1 nm de grosor, cuando son dispersadas en una matriz polimérica permiten seguir manteniendo la transparencia, lo cual puede resultar importante en sectores tales como el envasado o en aplicaciones ópticas.

En cuanto al comportamiento frente al fuego, destacar que en experimentos con nanopartículas de montmorillonita (MMT), un tipo de silicato laminar, se ha comprobado que estas migran a la superficie, contribuyendo a la formación de una capa carbonácea superficial de gran eficiencia que aísla el material inferior evitando también la difusión y mezcla de materiales volátiles y oxígeno. Por tanto esta capa superficial, al evitar también la transferencia de la llama y del calor, afectará al tiempo de ignición, al ratio de calor liberado entre otras características frente al fuego (Zhang y Horrocks 2003; Zhao et al. 2008; Lu et al. 2011; Sinha Ray y Okamoto 2003). Aun así, aunque retrasen la combustión y contribuyan a la creación de residuos carbonáceos, no reducen la tendencia del material a la ignición, haciéndose necesario su uso junto a otros retardantes de llama (Zhang y Horrocks 2003; Marosi et al. 2003).

Por último, mencionar que, dependiendo de la interacción entre las nanopartículas y la matriz polimérica se podrán conseguir tres tipos de nanocompuestos desde el punto de vista termodinámico tal y como muestra la Figura 2.3 (Sinha Ray y Okamoto 2003):

- *Nanocomposites intercalados*: En este tipo de nanocomposites la inserción de la matriz polimérica en la estructura laminar muestra una tendencia cristalográfica regular independientemente de la proporción entre la arcilla y el polímero, quedando las láminas de arcilla separadas por unas pocas moléculas de polímero.
- *Nanocomposites floculados*: Conceptualmente sería lo mismo que los anteriores; sin embargo, las capas de silicatos pueden flocular debido a la interacción de hidroxilación entre los bordes de las láminas de silicato.
- *Nanocomposites exfoliados*: En un nanocomposite exfoliado las capas de arcilla están separadas en la matriz polimérica por una distancia media que depende de la concentración de arcilla. Normalmente, la cantidad de arcilla en estos nanocompuestos es muy inferior a la de un nanocompuesto intercalado.



Figura 2.3. Esquema mostrando los tres diferentes tipos de nanocompuestos que se pueden llegar a obtener. Obtenido de (Sinha Ray y Okamoto 2003).

2.3. Espumas

Se conoce como espumas a los materiales en los que se encuentra una fase gaseosa dispersada en una matriz sólida continua, formándose la primera mediante la nucleación y crecimiento de burbujas de gas dentro de la segunda. Para esto, inicialmente se disuelve o se genera un gas en la matriz en estado fundido, con la formación de burbujas de gas empieza el proceso de nucleación. Dicha nucleación puede ocurrir directamente en la matriz (nucleación homogénea) o alrededor de puntos de nucleación (nucleación heterogénea) que consistiría en la interfase de una tercera fase inorgánica, que en nuestro caso podrían ser el talco y la sílice. Posteriormente las burbujas de gas nucleadas crecen en una segunda etapa de expansión mediante procedimientos físicos (variaciones de temperatura/presión) o químicos. Se debe tener en cuenta también que como la presión del gas dentro de una celda depende inversamente de su tamaño, habrá una tendencia del gas a migrar desde las más pequeñas hacia las más grandes, siendo por tanto el tiempo un factor a tener en cuenta a la hora de conseguir ciertos tamaños de celda. La expansión debe ser controlada para evitar el colapso mediante el control de la viscosidad de la matriz o de las fuerzas superficiales. Por último, se encuentra la etapa de estabilización que tiene por fin el de confinar las celdas de gas generadas anteriormente en la matriz. En esta etapa toman importancia la reología del material, que debe permitir su estiramiento sin escape del gas, y el enfriamiento, el cual debe ser lo más rápido posible con tal de formar una piel externa que evite tanto el escape de gas como el colapso por gravedad de la estructura (Sousa Pais Antunes 2010; Hansen 1993).

El control de este proceso y el tipo de matriz determinarán la estructura de la espuma. Para caracterizarla se deberán determinar ciertos parámetros (Sousa Pais Antunes 2010; Hansen 1993):

- **La densidad de la espuma**, donde comúnmente se escoge la densidad relativa (ρ_{rel}), la cual se define como el cociente entre la densidad de la espuma (ρ_e) y la del sólido de partida (ρ_s), esto es $\rho_{rel} = \rho_e / \rho_s$. La importancia de este parámetro radica en que al ser las espumas la combinación de una fase sólida y otra gaseosa su comportamiento resultará de la combinación de las propiedades de cada fase y de su fracción relativa.
- **El tamaño de las celdas**, aunque suele haber una distribución de tamaños que puede ser bastante amplia, por lo que usualmente se indica el tamaño promedio o un rango de tamaños.

- **El tipo de porosidad**, pues las espumas pueden ser totalmente cerradas, abiertas o interconectadas, este se podría expresar mediante el ratio entre celdas abiertas y cerradas pudiéndose determinar por métodos como la absorción de agua.
- **La anisotropía celular** también es un factor que podría tenerse en cuenta y que dependerá del método utilizado para la expansión de la espuma, puesto que para conseguirse una isotropía perfecta el material debería expandir de forma idéntica en las tres dimensiones.
- **La forma y geometría de las celdas** también es un parámetro que se puede determinar de forma indirecta para caracterizar la espuma.

Tal y como se había comentado anteriormente, el interés en el proceso de espumación reside en que permite aportar nuevas propiedades al material así como variar otras, extendiendo así el rango de aplicaciones del material original, tal y como se puede ver en la Figura 2.4:

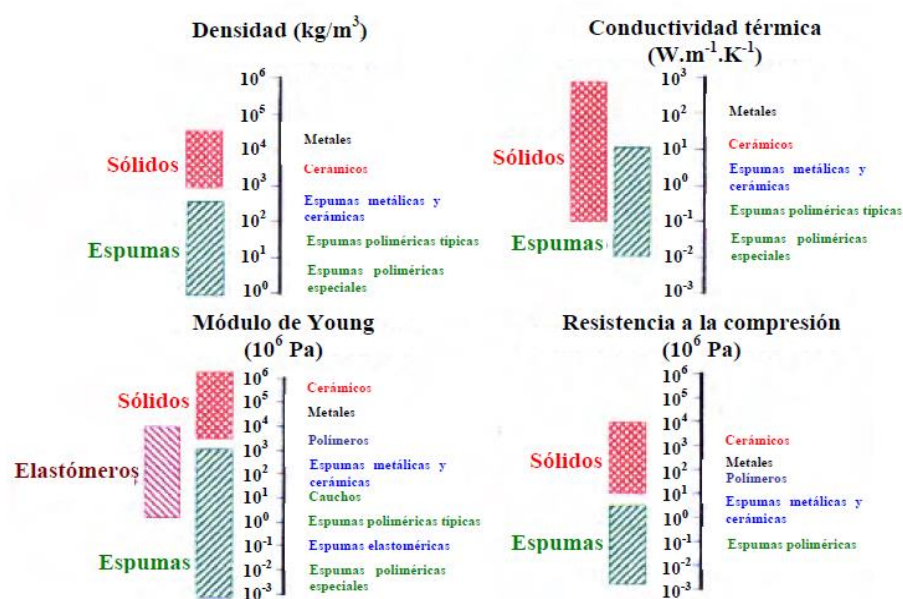


Figura 2.4. Comparativa entre algunas propiedades de distintos materiales sólidos y espumas. Obtenido de (Sousa Pais Antunes 2010)

Así pues lo primero que destaca de las espumas es la reducción en la densidad que se puede conseguir al introducir una fase gaseosa, consiguiendo así materiales más ligeros y ahorrando materia prima. Siendo la combinación de esta fase gaseosa con una fase sólida la que les confiere unas buenas propiedades de compresión. Esta combinación es la causa de que tengan una curva tensión-deformación característica, el ajuste de la cual permite su uso

como absorbedores de impacto. Dependiendo también de la estructura de las celdas, se podrá utilizar para aplicaciones que requieran aislamiento (térmico o acústico), flexibilidad, flotabilidad o filtración de partículas. Sin embargo hay que añadir que el proceso de espumación va ligado a una reducción de algunas propiedades físicas de la matriz, tales como su rigidez o resistencia mecánica, por lo que se presentará como opción interesante la opción de incluir refuerzos en el compuesto a espumar. Por el contrario, cabe mencionar que las propiedades específicas, esto es, las propiedades en relación a la densidad del material, tienen tendencia a subir, por lo que las espumas son verdaderamente atractivas en los mercados en los que el peso aparece como factor crítico (Sousa Pais Antunes 2010; Lee et al. 2005; Hansen 1993).

2.4. Espumas de nanocompuestos

La combinación de la tecnología de espumación junto con el concepto de nanocompuestos permite la elaboración de materiales caracterizados por su bajo peso, gran resistencia y multifuncionalidad. Así pues la inclusión de nanopartículas a una matriz dada, además de compensar la reducción en algunas propiedades, sobre todo de índole mecánico, inherente al proceso de espumación, presenta ciertos efectos sinérgicos con este proceso, lo que aumenta el interés en esta combinación.

Así pues, como se mencionaba anteriormente, las nanopartículas dificultan la difusión del gas mediante la creación de caminos tortuosos, característica que resulta beneficiosa de cara a la creación de espumas pues ayuda a reducir el escape de gas de las celdas y evita la coalescencia celular. Además de reducir la coalescencia celular, puesto que las nanopartículas actúan como puntos eficientes de nucleación heterogénea, si son dispersadas uniformemente en la matriz, se conseguirá una mayor homogeneidad en cuanto al tamaño de las celdas reduciéndose por tanto la diversidad de tamaños de celda. También destacar que al aumentar los puntos de nucleación se crean más burbujas y por tanto se reduce la cantidad de gas disponible para cada burbuja, por lo que la incorporación de nanopartículas se traduce en una reducción del tamaño de las celdas. Viéndose este hecho acentuado por el aumento de densidad en fundido a causa de la adición de nanopartículas por lo que son interesantes cuando se requiere conseguir tamaños reducidos.

Se ha observado también que las nanopartículas que se encuentran en la pared de las celdas se alinean entre la interfase de la matriz y el gas, y de forma perpendicular a la dirección de estiramiento. Esta distribución, es posible debido a las dimensiones nanométricas de las partículas, pues las celdas tienen un espesor del rango micrométrico. Además permite a las celdas soportar los

esfuerzos, retrasando su colapso y mejorando así la resistencia mecánica de las espumas. De hecho, destaca la utilidad de las nanopartículas para aumentar el módulo de Young de la espuma y su resistencia manteniendo una reducida densidad.

En cuanto al proceso de espumación, la incorporación de nanopartículas laminares también ayuda a estabilizar al polímero durante su expansión, lo que permite aumentar la ventana óptima de espumación. Por otra parte, el proceso de espumación ayuda a la exfoliación parcial de las nanopartículas laminares y a su dispersión mejorando así el desempeño de estas. Además las pequeñas dimensiones y la gran área de contacto de este tipo de nanopartículas promueven un mejor contacto entre las partículas, el polímero y el gas. Por último, se añade un esquema resumen de los efectos sinérgicos observados en este tipo de compuestos (Figura 2.5) (Sinha Ray y Okamoto 2003; Lee et al. 2005; Sousa Pais Antunes 2010).

Efectos sinérgicos de las espumas de nanocompuestos

- Paredes de la estructura celular reforzadas por los nanocompuestos
- Reducción de la difusividad a causa de las MMT
- Mejor dispersión de las nanopartículas a causa de la estructura celular
- Menor diversidad de tamaños de celda
- Posibilidad de dotar las espumas de conducción eléctrica i/o térmica

Figura 2.5. Resumen de los posibles efectos sinérgicos observados en las espumas de nanocompuestos.

2.5. Inflamabilidad

Tal y como se comentaba en la introducción, el control de la inflamabilidad es una de las características que son exigidas a los materiales pues deben garantizar una mínima seguridad para sus aplicaciones. Así pues al someterse al calor la matriz polimérica, esta empieza a degradarse, liberando productos combustibles. Cuando estos productos volátiles se mezclan con la atmosfera oxidativa, si se está por encima de la temperatura de ignición o hay una chispa la mezcla se prenderá. Las llamas producirán entonces humo, que dependerá de la matriz polimérica, y calor que podrá volver al polímero por radiación o conducción. Si este calor es suficiente, se establecerá un ciclo de combustión en el cual el calor que vuelve al polímero mantendrá las reacciones de pirólisis que seguirán alimentando la llama con productos combustibles. En la figura 2.6 se

puede ver la representación de los diferentes procesos que se dan y de la transferencia del calor. Por último mencionar que el calor de radiación sería el principal causante de la difusión de la llama. De entre todos los ensayos frente al fuego, el ensayo del cono calorimétrico sería el utilizado para emular la difusión de la llama.(Wilkie y Morgan 2012).

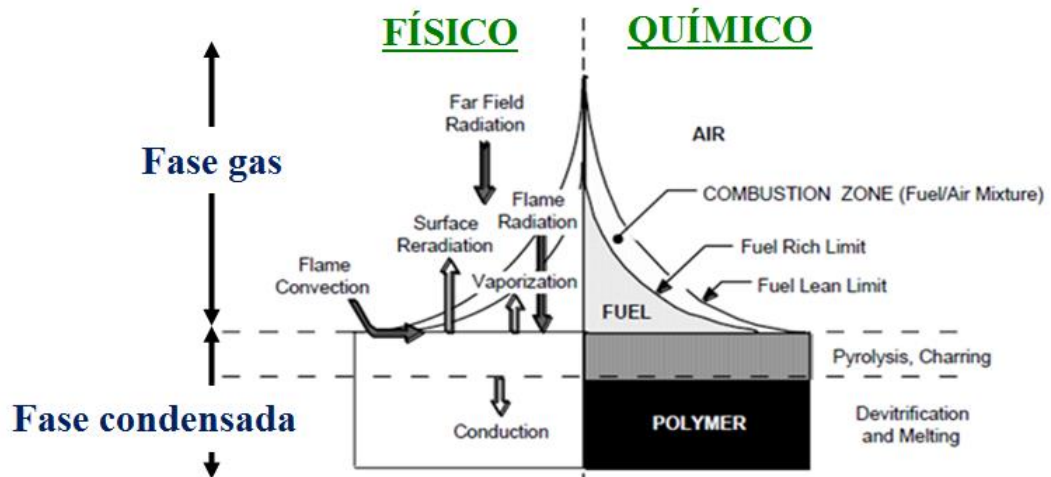


Figura 2.6. Esquema de los procesos físicos y químicos en el ciclo de combustión de un polímero. Adaptado de (Wilkie y Morgan 2012)

Por tanto, el uso de retardantes de llama se referirá al uso de mecanismos para reducir la facilidad con que se encienden los compuestos o reducir la eficiencia con la que queman. Para hacer esto se deberá interferir en el ciclo de la llama, por tanto habrá tres puntos donde se pueda intervenir (Figura 2.7). El primero sería en la transmisión del calor al polímero, reduciendo esta mediante una capa aislante, mediante los residuos carbonáceos o mediante fuentes que absorban parte de calor que se transmite como puede ser el uso de aditivos que produzcan reacciones endotérmicas. El segundo punto sería modificar la química de las reacciones, aumentando así los residuos carbonáceos que se crean y que son más difíciles de quemar o reduciendo los componentes volátiles que se crean y alimentan la llama. Por último, existiría la aproximación de liberar gases que diluyan/consuman el oxígeno o que sean inhibidores de llama. Sin embargo este último método se basaba en uso de agentes halogenados, los cuales están siendo cada vez más restringidos por su toxicidad y contaminación medioambiental por lo que se ha de recurrir a otros métodos. El diseño de estos métodos se basará en el uso de diferentes aditivos, teniendo en cuenta tanto el precio del material como el detrimento de las propiedades físicas y mecánicas del compuesto al añadir este tipo de aditivos. Es por esto que se hace uso de sistemas sinérgicos con el fin de reducir la carga de aditivos y mejorar así las propiedades finales del material puesto que el uso de un único aditivo podría

requerir una carga muy grande (Wilkie y Morgan 2012; Faghihi, Morshedian y Ahmadi 2008; Lee et al. 2005; Zhao et al. 2008; Wang et al. 2007).

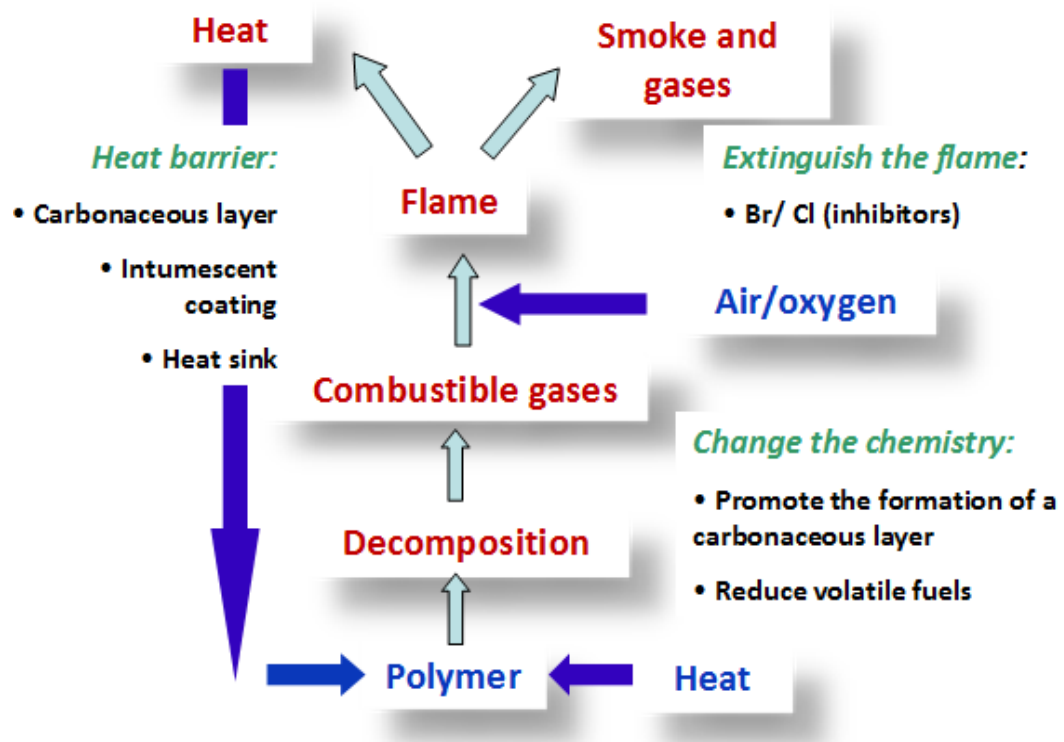


Figura 2.7. Representación esquemática del ciclo de combustión de un polímero y los principales métodos de acción de los retardantes de llama. Adaptado de (Wilkie y Morgan 2012)

3. Materiales:

Previamente a la descripción del proceso y de los resultados se detallarán las principales características de los materiales utilizados en las diferentes formulaciones.

3.1. Matriz polimérica

La formulación de los compuestos contará con una matriz polimérica formada por un 60% en peso de alcohol polivinílico (PVA) y un 40% en peso de una combinación de dos tipos de polipropileno (PP).

El PVA es proporcionado por la casa MonoSol con nombre comercial MonoPol C100, es soluble en agua fría y está pensado para aplicaciones de inyección y extrusión. Este contribuirá a la creación de los residuos carbonáceos así como proporcionar efectos sinérgicos con los otros compuestos (Rimez et al. 2008; Wang et al. 2007; Zhao et al. 2008). Sus principales propiedades a 23 °C y 50% de humedad relativa son:

Tabla 3.1. Principales propiedades del alcohol polivinílico (PVA) MonoPol C100

Propiedad	Norma	Valor
Índice de fluidez gravimétrico (MFI)	ISO 1133 (190 °C, 21.6 kg)	27 g/10 min
Densidad	-	1.28 g/cm ³
Punto de fusión	Medido por calorimetría diferencial de barrido (DSC)	185 °C
Límite elástico	ASTM D638	30 MPa
Elongación a rotura	ASTM D638	140%
Módulo de flexión	ASTM D790	248 MPa
Resistencia al impacto Izod	ASTM D256	7.3 N·m/cm
Dureza Shore D	ASTM D1525	72
Temperatura de reblandecimiento Vicat	ASTM D1525 (10 N, 50 °C/h)	120 °C
Propiedades basadas en una placa de inyección moldeada de 3.175 mm de espesor. Valores dependientes de la humedad.		

En cuanto al polipropileno (PP) se usará un 20% en peso de un PP homopolímero lineal y un 20% en peso de un PP de alta resistencia en fundido (*High Melt Strength* o HMS-PP). El primero de nombre comercial Moplen HP501L (LyondellBasell), es un polipropileno para aplicaciones de inyección y extrusión con un buen balance de resistencia al impacto y rigidez. El segundo, de nombre comercial Daploy WB130HMS (Borealis), es un polipropileno especialmente modificado con ramificaciones de cadena larga para aplicaciones

de espumación. A continuación se presentan las principales propiedades de dichos polipropilenos:

Tabla 3.2. Principales propiedades del PP homopolímero lineal Moplen HP501L

Propiedad	Norma	Valor
Índice de fluidez gravimétrico	ISO 1133 (230 °C, 2.16 kg)	6.0 g/10 min
Densidad	ISO 1183	0.900 g/cm ³
Límite elástico	ISO 527-2	34 MPa
Elongación a rotura	ISO 527-2	50%
Módulo de Young	ISO 527-2	1500 MPa
Resistencia al impacto Charpy con entalla a 23 °C	ISO 179/1A	3.50 kJ/m ²
Resistencia al impacto Charpy sin entalla a 23 °C	ISO 179/1U	140 kJ/m ²
Dureza a la indentación por bola (H 358/30)	ISO 2039-1	74 MPa
Temperatura de deformación bajo carga	ISO 75-2/B (0.45 MPa)	120 °C
Temperatura de reblandecimiento Vicat	ISO 306/A50	154 °C
Temperatura de reblandecimiento Vicat	ISO 306/B50	90 °C

Tabla 3.3. Principales propiedades del HMS-PP Daploy WB130HMS

Propiedad	Norma	Valor
Índice de fluidez gravimétrico	ISO 1133 (230 °C, 2.16 kg)	2.1g/10min
Densidad	ISO 1183	0.900 g/cm ³
Límite elástico	ISO 527-2	40 MPa
Elongación en el límite elástico	ISO 527-2	9%
Módulo de Young	ISO 527-2	2000 MPa
Resistencia al impacto Charpy con entalla a 23 °C	ISO 179/1A	3.0 kJ/m ²
Resistencia al impacto Charpy con entalla a -20 °C	ISO 179/1A	1.0 kJ/m ²
Dureza a la indentación por bola (H 358/30)	ISO 2039-1	74 MPa
Temperatura de deformación bajo carga	ISO 75-2/A	60 °C
Temperatura de deformación bajo carga	ISO 75-2/B	110 °C

3.2. Fibra lignocelulósica

El principal refuerzo del material serán las fibras lignocelulósicas que vendrán incorporadas mediante el compuesto comercial Arboform F45 natur proporcionado por la empresa Tecnar. Este se trata de gránulos que contienen alrededor de un 30% de lignina y un 60% de celulosa, siendo el resto un conjunto de aditivos naturales. Estos tienen propiedades y apariencia similares a la madera, siendo por tanto utilizados para mejorar las propiedades mecánicas de la matriz así como para contribuir a la formación de residuos carbonáceos ecológicos (Babu, O'Connor y Seeram 2013; Ardanuy, Antunes y Velasco 2010). A continuación se presentan las principales propiedades del material:

Tabla 3.4. Principales propiedades del compuesto Arboform F45 natur

Propiedad	Norma	Valor
Contracción de moldeo (paralelo)	ISO 294-4,2577	0.2%
Densidad	ISO 1183	1310 kg/m ³
Tensión de rotura	ISO 527-1/-2	18.2 MPa
Elongación a rotura	ISO 527-1/-2	0.29%
Módulo de Young	ISO 527-1/-2	6270 MPa
Resistencia al impacto Charpy (+23 °C)	ISO 179/1eU	2 kJ/m ²
Dureza a la indentación por bola	ISO 2039-1	122 MPa
Temperatura de reblandecimiento Vicat	ISO 306 (50N, 50 °C/h)	82.5 °C
Coeficiente de dilatación térmica lineal	ISO 11359-1/-2	18·10 ⁻⁶ K ⁻¹
Conductividad térmica en fundido	-	0.384 W/(m·K)

3.3. Retardantes de llama

Como ya se había apuntado anteriormente, el compuesto contará con dos tipos de partículas y un retardante de llama, los cuales se utilizarán para mejorar el comportamiento del material compuesto frente a la llama. Para esto se han elegido partículas que presenten efectos sinérgicos con tal de mejorar la eficacia (reducción de la concentración requerida para ignifugar el material) y evitar una disminución excesiva de las propiedades del material.

3.3.1 Sílice

La sílice (SiO₂) contribuirá a la formación de una capa superficial de residuos ayudando a crear una capa de mayor dureza y aislamiento térmico que evite que escapen los gases volátiles (Faghihi, Morshedien y Ahmadi 2008). La sílice es proporcionada por la empresa Evonik Industries AG bajo el nombre comercial de

SIPERNAT 310 como una sílice muy fina y con gran área superficial (BET). Sus principales propiedades son:

Tabla 3.5. Principales propiedades de la sílice SIPERNAT 310

Propiedad	Norma	Valor
Superficie específica (BET-N ₂) (método multipunto)	ISO 9277	700 m ² /g
Densidad al ser compactado (sin tamizar)	ISO 787-11	95 g/l
Tamaño medio de partícula, d ₅₀ (por difracción láser)	ISO 13320-1	8.5 µm
Pérdida después de secar durante 2 h a 105 °C	ISO 787-2	≤ 5.0 %
pH (5% en agua)	ISO 787-9	6.0
Residuo tras colar (45 µm - spray)	ISO 3262-19	≤ 200 ppm
Pérdida tras ignición basado en sustancia seca (después de 2 h a 105 °C)	ISO 3262-1 2 h a 1000 °C	≤ 6.5 %
Contenido de SiO ₂ (basado en la sustancia tras ignición – 2 h a 1000 °C)	ISO 3262-19	≥ 97%
Contenido de Na (basado en la sustancia tras ignición – 2 h a 1000 °C)	-	≤ 1%
Contenido de Fe (basado en la sustancia tras ignición – 2 h a 1000 °C)	-	≤ 400 ppm
Contenido de Sulfato	-	≤ 1.5 %

3.3.2 Polifosfato de amonio (APP)

El polifosfato de amonio (APP) actuará como el principal retardante de llama; ha sido ampliamente estudiado y será el principal elemento encargado de la formación y espumación de la capa intumescente que aislará a la fracción polimérica (Wang et al. 2007; Zhao et al. 2008; Wilkie y Morgan 2012; Faghihi, Morshedian y Ahmadi 2008). El material es proporcionado por la empresa Clariant con el nombre comercial Exolit AP 422, que lo presenta como un polifosfato preparado para la creación de capas intumescentes frente al fuego. En la siguiente tabla se encuentran sus principales propiedades:

Tabla 3.6. Principales propiedades del APP Exolit AP 422

Propiedad	Norma	Valor
Viscosidad	25 °C 10% en solución acuosa	Máx. 100 mPa·s
Densidad a 25 °C	-	1.9 g/cm ³
Densidad aparente	DIN 53466	≈ 0.7 g/cm ³
Tamaño medio de partícula, d ₅₀	-	≈ 15 µm
pH (10% en agua)	-	5.5-7.5
Partículas < 50 µm	-	Min. 95% (p/p)
Partículas > 100 µm	-	Máx. 0.2% (p/p)

Temperatura de descomposición	-	> 275 °C
Contenido de fósforo	-	31.0-32.0% (p/p)
Contenido nitrógeno	-	14.0-15.0% (p/p)
Contenido de agua	Análisis termogravimétrico (TGA) Lámpara infrarroja a 130 °C	Máx. 0.25% (p/p)
Índice de acidez	DIN 53402 10% en suspensión acuosa	Máx. 1% mg KOH/g
Solubilidad en agua	A 25 °C 10% en suspensión	Máx 0.5% (p/p)
Pérdida de peso: A 350 °C A 450 °C A 550 °C	Análisis termogravimétrico (TGA)	Aprox. 5% (p/p) Aprox. 10% (p/p) Aprox. 20% (p/p)

3.3.4 Talco

La razón de incluir partículas laminares de talco se debe a que son un componente que ayuda a mejorar la eficiencia tanto del compuesto, al compensar parte de las pérdidas mecánicas debidas a la espumación, como de la capa superficial ya que presentan efectos sinérgicos con los otros componentes anteriormente mencionados. Además cuando se expone el material al fuego, estas partículas presentan la tendencia de migrar a la superficie contribuyendo a reforzar la capa superficial mejorando así su rendimiento y evitando la difusión de los componentes volátiles (Marosi et al. 2003; Faghihi, Morshedian y Ahmadi 2008; Lu et al. 2011; Zhao et al. 2008). Se optó por el uso de un talco micrométrico de alta relación de aspecto (HAR - *High Aspect Ratio*) y especialmente optimizado para el refuerzo mecánico de polipropileno. El talco ha sido proporcionado por la empresa Imerys Talc bajo la denominación comercial Luzenac T84 HAR.

Tabla 3.7. Principales propiedades del talco Luzenac T84 HAR

Propiedad	Norma	Valor
Tamaño medio de partícula, d_{50}	ISO 13317-3	2.2 μm
Superficie específica (BET-N ₂)	ISO 9277	19.5 m ² /g

4. Procedimiento experimental

En este apartado se detallarán los pasos seguidos desde la preparación de los varios compuestos hasta los distintos métodos de caracterización de sendos compuestos y de las espumas resultantes.

4.1. Preparación de los compuestos y las espumas

4.1.1. Preparación de los materiales compuestos por mezclado en fundido

Como etapa previa a la preparación de los compuestos por mezclado en fundido, inicialmente se dejaba tanto el alcohol polivinílico (PVA) como el polifosfato de amonio (APP) en bandejas de aluminio (véase Figura 4.1b) dentro de una estufa con circulación de aire forzado J.P. Selecta modelo Dry-Big 2003740 (véase Figura 4.1a) durante un mínimo de 4 horas a 90°C con tal de reducir la humedad presente en estos. Esto se debe a que son materiales higroscópicos y por tanto absorben con facilidad la humedad presente en el aire, pudiendo así dificultar la elaboración de los compuestos posteriores por lo que deben ser secados previamente.

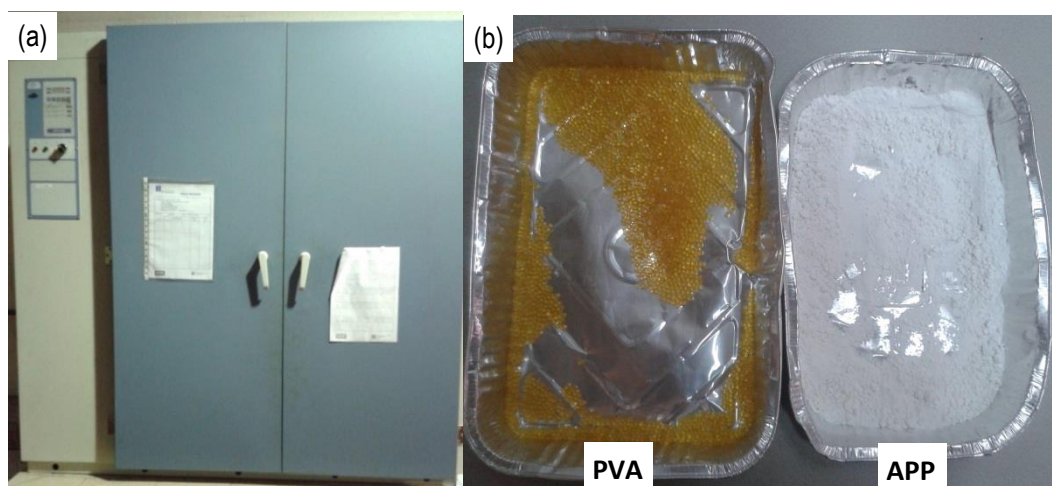


Figura 4.1. (a) Fotografía de la estufa con circulación de aire forzado J.P. Selecta modelo Dry-Big 2003740 y (b) fotografía del alcohol polivinílico (PVA) y del polifosfato de amonio (APP) en bandejas de aluminio.

Posteriormente se preparaban las diferentes cantidades de cada compuesto (Figura 4.2) de acuerdo con la formulación a preparar (Tabla 4.1). La mezcla de los diferentes componentes de la formulación se llevó a cabo en un mezclador interno Brabender Plasti-Corder modelo 50EHT (Figura 4.3a). El mezclador posee una cámara de 50 cm³ con dos husillos sin fin contrarrotatorios (Figura 4.3b). Para conseguir que la mezcladora trabajase a un rendimiento óptimo, se fijó la cantidad total a preparar en cada etapa de mezclado en 45g. La cámara cuenta con tres zonas de control de temperatura que se fijaron siempre las tres

con la misma consigna. Por otra parte desde el ordenador se contó con los datos proporcionados por un sensor que registraba la temperatura real de la cámara y el par/torque desarrollado por el equipo.



Figura 4.2. Fotografía de todos los componentes utilizados para la preparación de los compuestos.

Tabla 4.1. Tabla de las diferentes formulaciones a ensayar (% en peso)

Código de la formulación	Matriz polimérica			Arboform F45	SiO ₂	Talco	APP
	PVA	HMS PP	PP Lineal				
Pol.	60.0%	20.0%	20.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
Ref.	22.5%	7.5%	7.5%	62.5%	0.0%	0.0%	0.0%
SA	21.0%	7.0%	7.0%	50.0%	10.0%	5.0%	0.0%
ST	18.0%	6.0%	6.0%	50.0%	5.0%	0.0%	15.0%
SS	18.0%	6.0%	6.0%	50.0%	0.0%	5.0%	15.0%
C25	21.0%	7.0%	7.0%	40.0%	5.0%	5.0%	15.0%
C30	18.0%	6.0%	6.0%	40.0%	10.0%	5.0%	15.0%



Figura 4.3. (a) Fotografía del mezclador interno Brabender Plasti-Corder usado en la preparación de los compuestos y (b) detalle de la cámara y husillos mezcladores.

A continuación se presentan las principales etapas del procedimiento de mezclado en fundido de preparación de las formulaciones:

1. Definición de las condiciones iniciales de mezclado. Estas eran una velocidad de giro de husillos de 20 rpm para permitir la incorporación paulatina de los diversos componentes en estado sólido y una temperatura de la cámara que en los primeros ensayos fue de 170-175 °C y que posteriormente se decidió incrementar a 180°C para ayudar al reblandecimiento del PVA.
2. Una vez alcanzados sendos parámetros (velocidad de giro y temperatura de la cámara) se introdujo la matriz polimérica, empezando por los dos tipos de PP y añadiendo después el PVA.
3. Una vez reblandecido el PVA, se fijó la temperatura de la cámara en 170-175°C. La razón de esta ligera disminución de la temperatura se debe a que el Arboform, consecuencia de su naturaleza lignocelulósica y presencia de aglomerantes de baja temperatura de fusión, se torna más oscuro a causa del calor, por lo que la temperatura debía ser ajustada para evitar este efecto.
4. En el momento en que la temperatura descendía a 170-175°C se procedía con la inclusión del Arboform.
5. Una vez incorporado y disgregado el Arboform, se empezó con la inclusión de los componentes en forma de polvo (SiO_2 – Talco – APP),

siendo el APP el último en ser añadido debido a su menor estabilidad térmica.

- Una vez introducidos todos los componentes, se aumentó la velocidad de giro para conseguir una mezcla homogénea. En esta etapa era en la que se alcanzaban mayores valores en la temperatura real de la cámara, los valores máximos estuvieron comprendidos entre los 190 y los 200 °C.

Comentar que inicialmente este procedimiento consistía en tres etapas: La primera se fijaba una velocidad de 60 rpm durante tres minutos, después se aumentaba este parámetro a 100 rpm durante un minuto y finalmente se reducía a 60 rpm durante un minuto. Al igual que con la temperatura, este procedimiento fue modificado para evitar los efectos antes mencionados en el Arboform, suprimiéndose las últimas dos etapas y variando el tiempo que se estaba a 60 rpm. Este tiempo se fijó entre los 3 minutos y el minuto y medio, decidiéndose finalmente acabar esta etapa cuando se observará una caída y posterior estabilización del par desarrollado por la máquina.

A continuación se presenta un esquema-resumen (Figura 4.4) y una tabla (Tabla 4.2) mostrando las características del procedimiento experimental de preparación de los compuestos por mezclado en fundido:

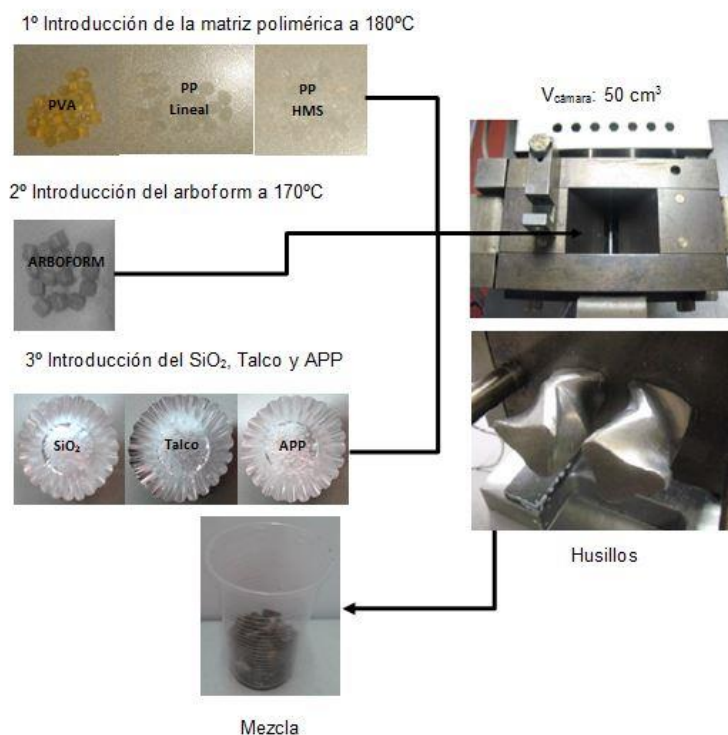


Figura 4.4. Esquema-resumen del procedimiento de mezclado en fundido.

Tabla 4.2. Condiciones de preparación de los compuestos por mezclado en fundido.

Velocidad de los husillos/tiempo		
Velocidad	Procedimiento Inicial	Procedimiento Final
20 rpm	Incorporación de los componentes	Incorporación de los componentes
60 rpm	3 min.	Hasta observar una caída en el par desarrollado por la máquina (1.5 – 3 min)
100 rpm	30 seg.	Etapas suprimida
60 rpm	30 seg.	Etapas suprimida

4.1.2. Preparación de los precursores sólidos de espumación por moldeo por compresión

Una vez obtenidos los compuestos por mezclado en fundido y como etapa previa a la caracterización mecánica y de comportamiento frente al fuego, se prepararon discos circulares por moldeo por compresión usando una prensa de platos calientes IQAP LAP PL-15 (Figura 4.5). En la preparación se utilizó un molde de forma circular de 3 mm de profundidad y un diámetro de 74 mm (Figura 4.6a), colocándose este entre dos placas de metal, siendo estas las que entrarían en contacto con los platos de la prensa. Entre las placas y el molde se colocaron dos láminas de papel de aluminio para evitar la adhesión del material a las placas. Por la baja fluidez del material a prensar, la cantidad que se utilizaba de este tuvo que ser calibrada a lo largo de los primeros ensayos. Así pues, se observó que una excesiva cantidad de material resultaba en la elaboración de probetas de espesor elevado mientras que una cantidad demasiado pequeña resultaba insuficiente para llenar totalmente la cavidad del molde.

En una primera etapa se preparaba la prensa fijando la temperatura de moldeo en 175-180 °C y se preparaban los platos colocando el compuesto, previamente triturado en trozos más pequeños, en el interior de la cavidad del molde (Figura 4.6b). Seguidamente se bajaba poco a poco la placa superior para reblandecer inicialmente el material y así poder más fácilmente aplicar la presión y rellenar completamente la cavidad. Una vez se llegaba al punto donde la prensa empezaba a aplicar presión, se efectuaban siete ciclos en los que se aplicaba una presión y luego se descomprimía para compactar la muestra y liberar el posible aire confinado entre los trozos de material. La presión aplicada iba aumentando paulatinamente siendo la aplicada en el primer ciclo de 10 bar y en

el último de 40 bar. Una vez finalizados los ciclos se mantenía la presión durante 45 segundos. Al finalizar dicho ciclo, se colocaba la muestra en la zona de enfriamiento de la prensa, donde se enfriaba la muestra aplicándole la presión de 40 bares (para evitar posibles contracciones durante el enfriamiento del disco).

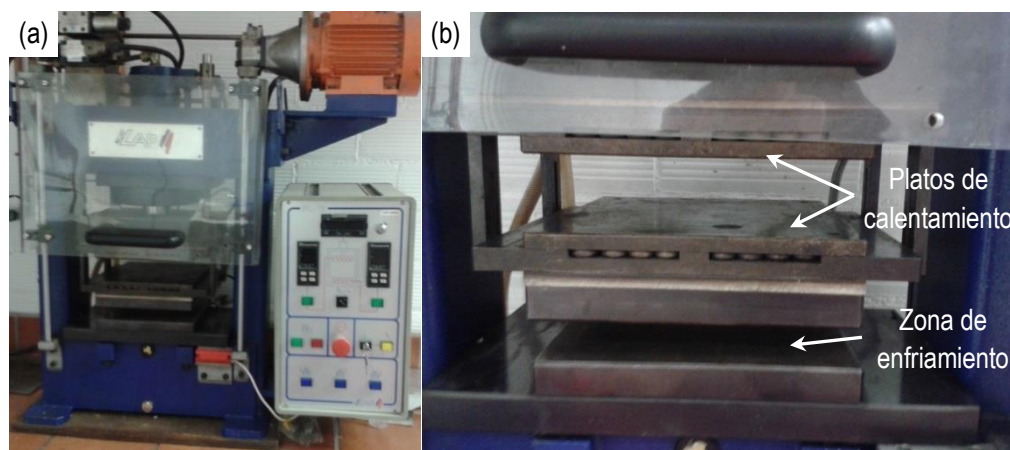


Figura 4.5. (a) Fotografía de la prensa de platos calientes utilizada en la preparación de los precursores sólidos y (b) detalle de los platos de calentamiento y de la zona de enfriamiento.

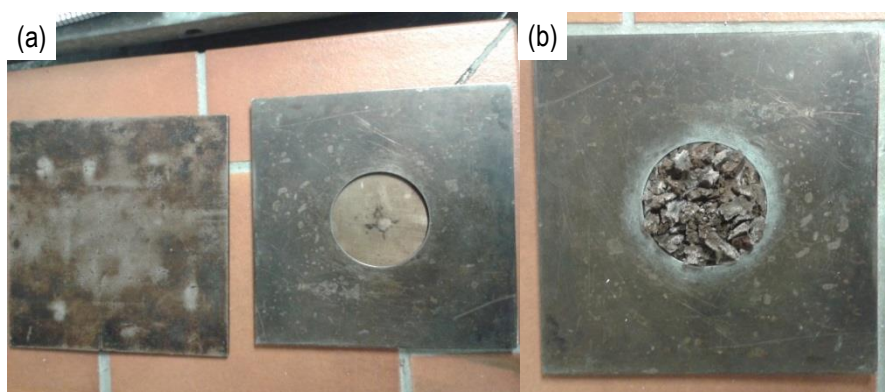


Figura 4.6. (a) Fotografía del molde y de las placas utilizadas en la preparación de los precursores sólidos por moldeo por compresión y (b) fotografía de la disposición del compuesto en el molde antes de la etapa de moldeo.

4.1.3. Preparación de las espumas por disolución de CO_2

Para el proceso de espumación se hizo uso de un reactor de alta presión BüchiGlasuster (Figura 4.7a), utilizando como agente espumante CO_2 . Este se mantiene almacenado en estado líquido en una bombona de 50 litros. La alimentación del CO_2 en el reactor se realizó mediante el uso de un sistema de conexión, el cual incluye un *booster* que permitió incrementar la presurización inicial del CO_2 en el reactor (Figura 4.7b).

El proceso consistió en colocar inicialmente el precursor sólido (disco sólido obtenido al finalizar la etapa de moldeo por compresión) dentro de un molde abierto (Figura 4.7c), pues en nuestro caso no iba a darse una expansión excesiva, colocación del conjunto en el interior del reactor y cierre del mismo, asegurándolo con los doce tornillos de la parte superior (Figura 4.7d).

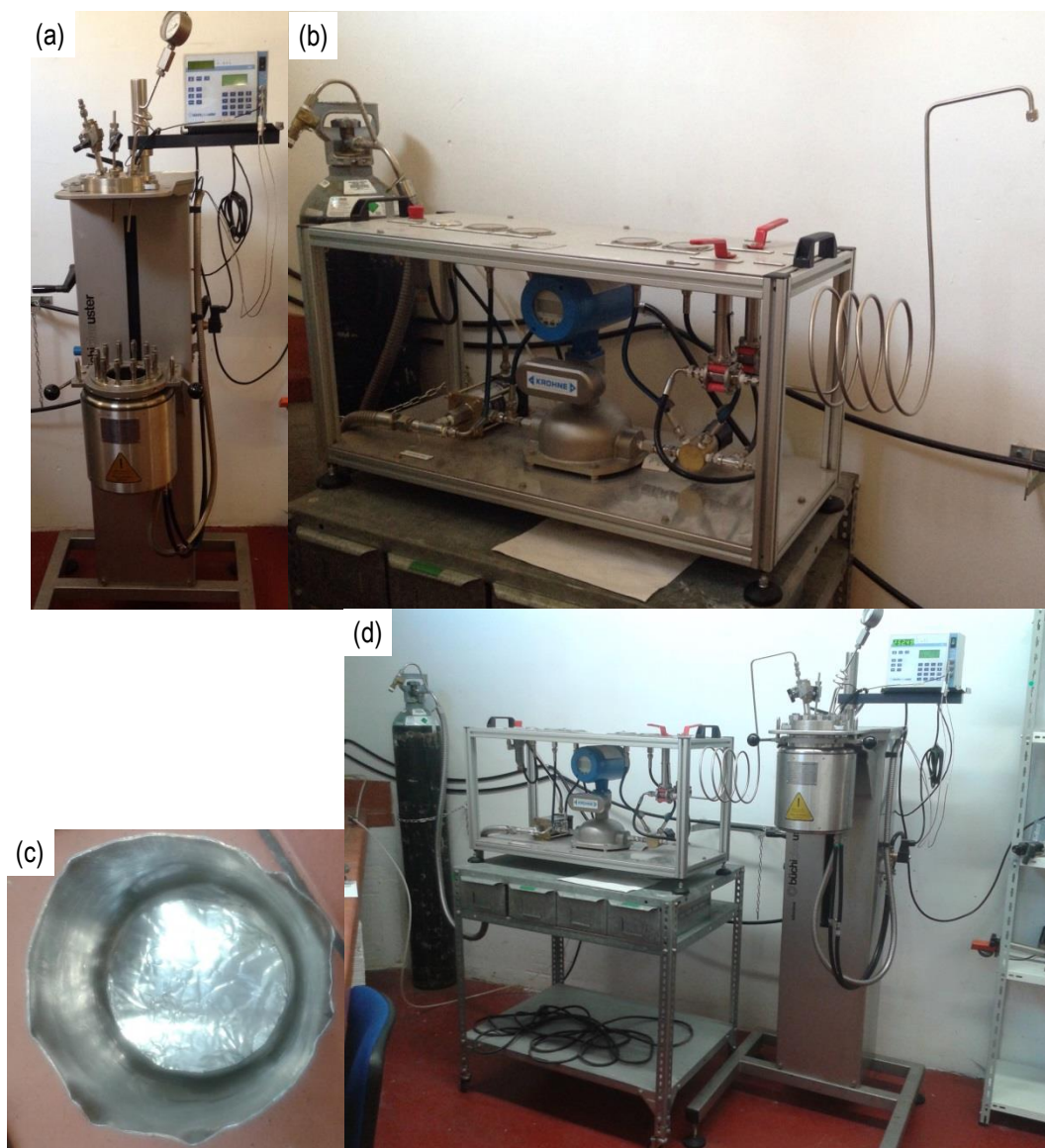


Figura 4.7. (a) Fotografía del reactor de alta presión, (b) fotografía de la bombona de 50 litros de CO₂ y del sistema de conexión, (c) fotografía del molde abierto y (d) fotografía del montaje completo de la máquina

Una vez cerrado, se conectaba el circuito y se dejaba abierta la válvula de salida de CO₂ (Figura 4.7d). Esto se hacía para purgar el reactor, de tal forma que el CO₂ acabase expulsando todo el aire que había inicialmente en el interior de este. Finalizado este proceso, se cerraba la salida y se seguía llenando la cámara hasta alcanzar la presión de la botella (entre 40 y 50 bar dependiendo de la temperatura). Se procedía entonces a encender el *booster*, con tal de aumentar aún más la presión inicial del CO₂ en el reactor y favorecer la disolución del mismo en el precursor sólido.

A la vez que se incrementaba la presión del CO₂ a través del *booster*, se encendió el controlador de temperatura del reactor. El controlador cuenta con dos sondas de temperatura, una que permite medir y controlar la temperatura en el interior del reactor y una segunda que permite controlar la resistencia calefactora de la camisa. La primera es la que se usa para definir la temperatura de disolución del CO₂ en el precursor sólido, así como la temperatura de espumación del mismo. Así pues, una vez se alcanza la presión máxima que ofrece el *booster*, se programa el reactor para que llegue a la temperatura optimizada de disolución del CO₂ en el precursor sólido (temperatura mínima para garantizar la saturación del precursor). En este punto se cierra la válvula de alimentación, se desconecta el *booster* y se cierra el circuito de alimentación de CO₂.

Una vez cerrado el reactor, al incrementar la temperatura del mismo la presión del CO₂ en su interior aumenta. Cuando la presión de la cámara llega a 100 bar, se procede a liberar parte del CO₂ para mantener la presión en este valor hasta llegar a una temperatura definida, que dependerá de los parámetros finales de espumación. Una vez se alcanzan estos, se deja el reactor a temperatura y presión constante durante un tiempo para permitir la saturación del precursor sólido. Pasado dicho tiempo se abre la válvula de salida del CO₂ (válvula de despresurización), lo cual provoca una bajada súbita de presión. Esta rápida despresurización provoca que el CO₂ disuelto en la matriz polimérica pase a estado gaseoso y se expanda, formando así la espuma. El tiempo total desde el inicio del proceso hasta que se abre la válvula es de una hora. Una vez se acaba el proceso, se procede a refrigerar el reactor mediante un circuito de agua interno, mientras que al mismo tiempo se utiliza un ventilador para disminuir la temperatura de la parte superior del reactor (Figura 4.8). Finalmente, se procede a abrir el reactor y a la extracción de la muestra espumada.



Figura 4.8. Fotografía de la disposición del ventilador para refrigerar el reactor.

4.2. Caracterización de los compuestos y espumas

4.2.1. Análisis de la estructura celular por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Como caracterización complementaria se hizo uso de un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5610 (Figura 4.9a), mediante el cual se pudo analizar la estructura celular de las espumas así como compararla con la superficie de fractura del precursor sólido de referencia. En este ensayo se colocaban las muestras (obtenidas por fractura frágil), en la parte superior de un porta-muestras, fijándolas con el uso de una cinta adhesiva (por las dos caras) de carbono (Figura 4.9b y 4.9c).

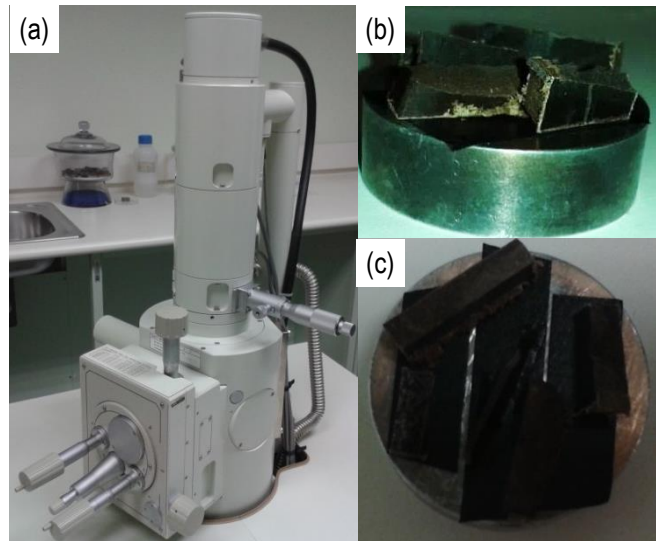


Figura 4.9. a) Fotografía del microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5610, b) y c) fotografías de la colocación de las muestras en la probeta.

Al no tratarse de muestras conductoras, se utilizó un pulverizador catódico BAL-TEC SCD 005 (Figura 4.10) para crear un recubrimiento de oro en las muestras que permitiera el uso del microscopio electrónico. Una vez obtenida la muestra recubierta (Figura 4.10), se introdujo en el microscopio y se procedió al escaneo mediante un haz incidente de 10kV para obtener las imágenes.

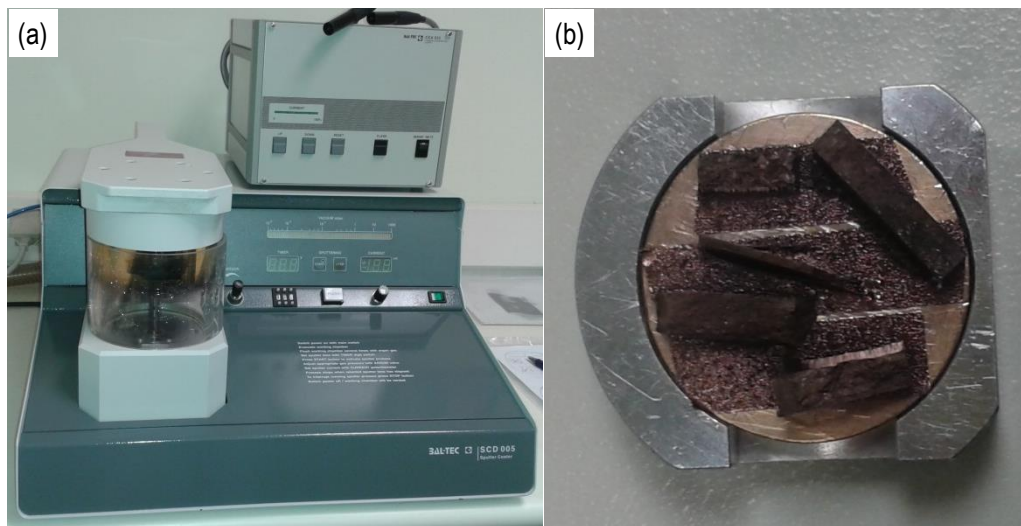


Figura 4.10. a) Fotografía del pulverizador catódico Bal-Tec SCD 005 y b) de la probeta recubierta de oro.

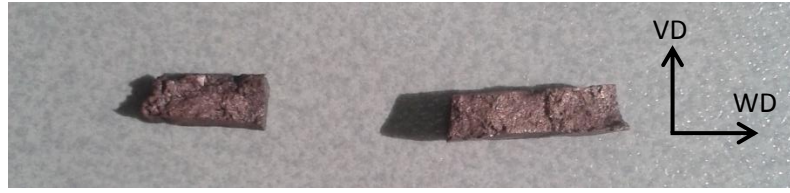


Figura 4.11. Fotografía de las muestras espumadas que fueron analizadas donde se indica la dirección de espumación (VD) y en la dirección lateral (WD).

Se analizaron las imágenes obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido, obteniéndose los tamaños promedios de las celdas tanto en la dirección de crecimiento de la espuma como en la lateral (Figura 4.11). Obteniéndose posteriormente los valores del tamaño promedio de celda (ϕ_{av}), la densidad de nucleación y la densidad de celdas (N_0 y N_f respectivamente). Estos parámetros fueron determinados utilizando los gráficos obtenidos a través del método por intersección. Concretamente, N_0 y N_f fueron calculados asumiendo una distribución isotrópica de celdas esféricas tal y como reflejan las ecuaciones (1) y (2):

$$(1) N_0 = \left(\frac{n}{A}\right)^{3/2} \left(\frac{\rho_s}{\rho_f}\right) \quad (2) N_f = \frac{6}{\pi \phi_{av}^3} \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_f}\right)$$

Donde n es el número de celdas observadas en la micrografía, A el área en cm^2 y siendo ρ_s y ρ_f las densidades del sólido y la espuma respectivamente. En las ecuaciones (1) y (2) N_0 representa el número de celdas por volumen de material no espumado mientras que N_f representa el número de celdas por volumen de material espumado.

4.2.2. Análisis del comportamiento frente al fuego

La caracterización del comportamiento frente al fuego de los precursores sólidos de referencia se llevó a cabo mediante calorimetría de cono usando un calorímetro de cono de la marca INELTEC siguiendo la norma ISO 5660-1.

El procedimiento de este ensayo requería la calibración del equipo. Sin embargo para poder realizarse la calibración es necesario que el sensor de concentración de oxígeno muestre un valor constante de 21.95%. Por lo tanto, se hacía necesario el uso del extractor hasta que estas condiciones se diesen. Una vez se calibraba el equipo se procedía al calentamiento de las resistencias y del conducto. Así pues se esperaba hasta que los sensores del conducto indicasen las temperaturas correspondientes.

En cuanto a la preparación de las muestras para su caracterización por calorimetría de cono, el procedimiento empezaba colocando en la base inferior de estas unas capas de aluminio para evitar la pérdida de durante el proceso de combustión (véase Figura 4.12a). Se procedía entonces a pesar el conjunto para así poder medir posteriormente la pérdida de masa de la muestra. Posteriormente se preparaba el montaje del espécimen, utilizando para ello un porta-muestras cuadrado de 100 mm de lado sobre el que se disponía una capa de lana de vidrio (véase Figura 4.12b). Esta capa tiene la función de aislar la parte inferior de la muestra puesto que esta solo debe recibir calor por la superficie que se encuentra justo debajo de la resistencia cónica del cono. Por tanto se colocaba la probeta sobre la capa de lana de vidrio tal y como se puede ver en la Figura 4.12a.

Una vez está el equipo listo se dispone el espécimen sobre la celda de carga (para evaluar la pérdida de masa) a una distancia constante de la resistencia de 25 mm (Figura 4.12c). Seguidamente se pone el programa del equipo en marcha y se espera 60 segundos para que se establezcan las condiciones iniciales, puesto que se ha de conseguir que las resistencias transfieran una potencia de irradiación constante de 35 kW/m^2 . Una vez se alcanzan, se retira el escudo que aislaba la muestra de la resistencia y se crea una chispa eléctrica que se sitúa entre la resistencia y el espécimen. Como consecuencia del calor, la muestra empieza a descomponerse hasta se consigue desencadenar la combustión (Figura 4.12), momento en el cual se retira el encendedor de chispa. El tiempo entre la creación de la chispa y el inicio de la combustión se registra como TTI (*Time To Ignition*). El ensayo dura hasta que la combustión cese, esto es hasta que la llama se apague y se alcancen valores estables en las mediciones. El principal parámetro que se mide es la concentración del oxígeno en el conducto de extracción a lo largo del tiempo. Este parámetro se caracteriza por ser inversamente proporcional al calor liberado y por tanto es el que permite la construcción de las curvas de tasa de liberación de calor (HRR) frente al tiempo. En estas curvas el valor de HRR se normaliza con la superficie de la muestra. A partir de sendas curvas se obtendrá el pico máximo de la tasa de liberación de calor (PHRR).

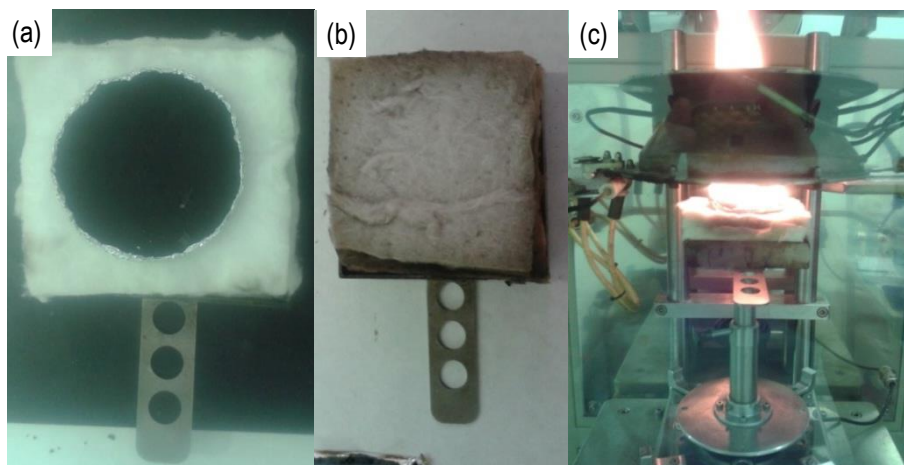


Figura 4.12. a) Fotografía del porta-muestras con una probeta, b) del porta-muestras junto con la lana de vidrio y c) de la combustión de una muestra.

4.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

Para llevar a cabo la caracterización térmica se utilizó el analizador termogravimétrico TGA/DSC 1 Mettler Toledo Star System que puede verse en la figura 4.13. Para este ensayo se requiere una muestra de material con una masa aproximada de 10 mg, la cual es cortada en forma de cubo con el uso de un cúter o una cuchilla y unas pinzas. Una vez se tiene, se configura el equipo desde el ordenador indicando el rango de temperaturas. Cuando este llega a la temperatura de inicio se coloca la muestra en el interior de un crisol cerámico y se inicia el programa. En este ensayo, se registra la pérdida de peso de la muestra conforme se aumenta la temperatura de la cámara la cual iba desde los 40°C hasta los 1000°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Señalar que en la cámara se crea una atmósfera inerte de N_2 , para mantenerla se utiliza un flujo constante de N_2 , el cual se alimenta a partir de una botella de N_2 de 50 litros a razón de 30 ml/min.

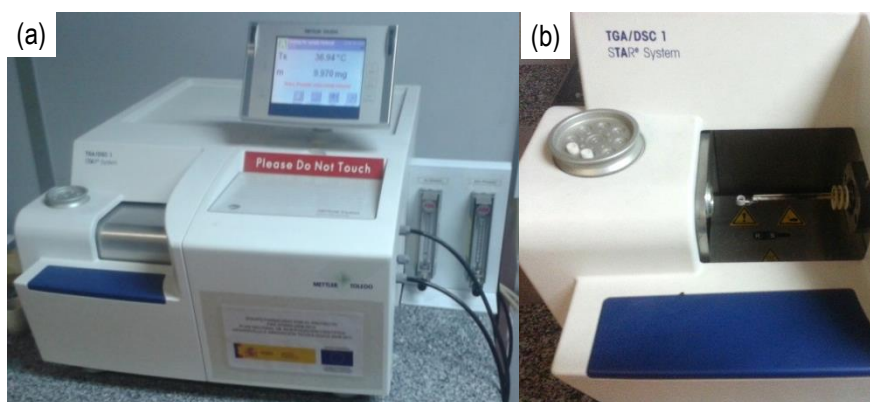


Figura 4.13. a) Fotografía del analizador termogravimétrico TGA/DSC 1 Mettler Toledo Star System y b) detalle de la cámara de este.

4.2.4. Análisis térmico-mecánico-dinámica (DMTA)

Para llevar a cabo el análisis térmico-mecánico-dinámico fue necesaria la realización de probetas rectangulares normalizadas. Para ello se hizo uso de un patrón de referencia para marcar las probetas a realizar en los discos. Dichas probetas se obtuvieron por corte usando una sierra vertical (Figura 4.14) y pulido posterior mediante una pulidora (Figura 4.14) hasta llegar a conseguir unas medidas similares en todas las probetas.

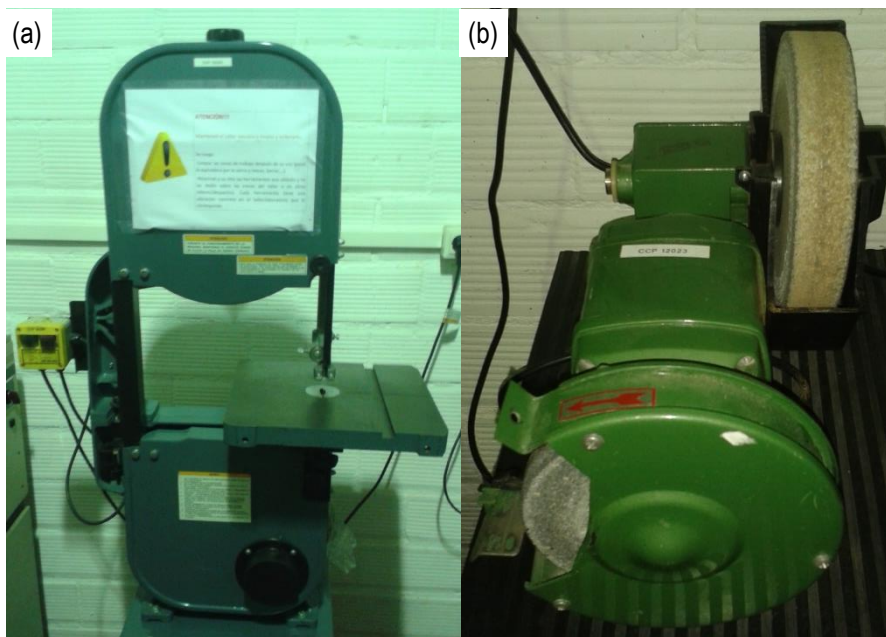


Figura 4.14. a) Fotografía de la sierra vertical (izquierda) y b) de la pulidora (derecha)

Una vez obtenidas las probetas y estas siendo medidas y pesadas se podía proceder con el experimento. Para este experimento se utilizó el analizador térmico-mecánico-dinámico DMA Q800 (TA Instruments) que se puede ver en la Figura 4.15a. Este se controla mediante un ordenador en la misma sala, así pues en este se introducían las las dimensiones de cada probeta y los parámetros del experimento, configurándose este para que la temperatura de inicio fuera igual a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (para el enfriamiento se utilizó nitrógeno líquido) y para que después de 5 minutos a esta temperatura (tiempo necesario para enfriar totalmente la probeta), hubiese un incremento de $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a los $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ mientras se mantiene una variación sinusoidal de la elongación con una frecuencia de 1 Hz con control de deformación del 0.02% .

Cuando la cámara se situaba sobre los 30°C esta se abría para permitir el ajuste de la probeta, tal y como se observa en la figura 4.15.b esta fue amordaza por sus dos extremos utilizándose por tanto dos de las tres mordazas que poseía

la máquina. La elección de esta configuración se debe a que la probeta simula un cantiléver y por tanto, tiene que tener una condición de empotramiento en uno de sus extremos mientras que en el otro se aplique la fuerza. El parámetro registrado por este ensayo consiste en la fuerza que se ejerce sobre la probeta para conseguir una elongación sinusoidal de esta (a la vez que se incrementa la temperatura de la cámara).

Mediante este experimento se pueden obtener la variación con la temperatura del módulo de almacenamiento (E'), el módulo de pérdidas (E'') y la tangente de pérdidas ($\tan \delta$, siendo que $\tan \delta = E''/E'$). El primero, se trata de una medida de la energía almacenada en el compuesto de forma elástica y por tanto se encuentra relacionado con el comportamiento mecánico de la parte elástica del material. El segundo, cuantifica la energía disipada en forma de calor encontrándose por tanto relacionado con el comportamiento mecánico de la parte viscosa del material.

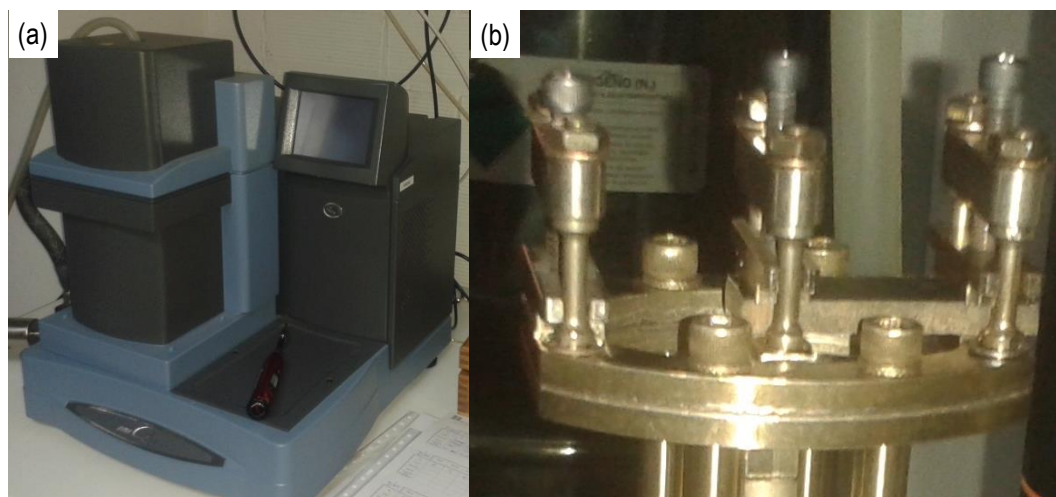


Figura 4.15. Fotografía del analizador termogravimétrico térmico-mecánico-dinámico DMA Q800 (TA Instruments): a), vista general del modelo; b), detalle de las mordazas con la probeta.

5. Resultados y discusión

Una vez comentado el procedimiento experimental de preparación de los compuestos, de los precursores sólidos y de las espumas, se procede a la caracterización de los mismos, al análisis de los resultados obtenidos y a su discusión.

Esta sección se divide en cuatro partes claramente diferenciadas: una primera donde se contempla una caracterización preliminar de los precursores sólidos en términos de sus dimensiones y densidades; una segunda que considera la caracterización de dichos precursores sólidos en términos de la distribución de los refuerzos y de su compatibilidad con la matriz polimérica, y sobre todo la caracterización de su comportamiento frente al fuego de cara a seleccionar la formulación más idónea (mejor comportamiento frente al fuego); una tercera parte que contempla la optimización de las condiciones de espumación de la formulación seleccionada en base a su mejor comportamiento frente al fuego, la caracterización celular de las espumas resultantes y su respectivo comportamiento frente al fuego; y una cuarta parte que considera el análisis de la estabilidad térmica y el análisis térmico-mecánico-dinámico del precursor sólido de referencia y de la espuma resultante.

5.1. Caracterización de los precursores sólidos

En la Figura 5.1 se pueden observar los compuestos obtenidos al finalizar la etapa de mezclado en fundido y algunos de los precursores sólidos obtenidos por moldeo por compresión.



Figura 5.1. Fotografía de los compuestos obtenidos al finalizar la etapa de mezclado en fundido y de algunos de los precursores sólidos obtenidos por moldeo por compresión.

Los precursores sólidos (discos circulares obtenidos por moldeo por compresión a partir del material triturado resultado del proceso de mezclado en fundido de los diversos componentes) fueron caracterizados en términos de sus dimensiones (espesor y diámetro), y masa, con tal de poder calcular su densidad (véase Tabla 5.1).

Tabla 5.1. Dimensiones y densidades de los precursores sólidos.

Código de la formulación	Código de la muestra	Espesor [mm]	Diámetro [mm]	Masa [g]	Densidad [g/cm ³]
Pol.	1-Pol.	3.15	73.60	13.94	1.04
	2-Pol.	3.10	73.70	14.50	1.10
Ref.	1-Ref.	3.67	74.20	18.94	1.19
	2-Ref.	3.35	74.00	17.71	1.23
SA	1-SA	4.00	74.50	22.33	1.28
	2-SA	3.91	73.40	21.32	1.29
SS	1-SS	3.57	73.50	19.95	1.32
	2-SS	3.55	73.85	19.91	1.31
	3-SS	3.75	73.50	20.40	1.28
	4-SS	3.60	73.70	20.46	1.33
	5-SS	3.50	73.60	20.38	1.37
	6-SS	3.60	73.60	20.52	1.34
	7-SS	3.60	73.60	20.41	1.33
	8-SS	3.65	73.60	20.53	1.32
	9-SS	3.65	73.65	20.49	1.32
ST	1-ST	3.41	73.50	18.78	1.30
	2-ST	3.57	73.76	19.85	1.30
	3-ST	5.07	74.30	27.45	1.25
	4-ST	5.25	74.40	30.00	1.31
	5-ST	5.14	73.60	28.73	1.31
	6-ST	3.6	73.80	20.26	1.32
C25	1-C25	3.75	73.90	21.34	1.33
	2-C25	3.82	73.80	21.73	1.33
C30	1-C30	3.75	73.70	19.87	1.24
	2-C30	3.90	74.50	22.67	1.33

Se observa como la densidad aumenta al añadir porcentajes crecientes de refuerzos y cargas minerales (Arboform, sílice y talco), desde 1.04 g/cm³ para la matriz polimérica de referencia (Pol.) hasta un máximo de 1.33 g/cm³ para el compuesto con todos los componentes (C30), ya que dichos refuerzos y cargas minerales presentan densidades superiores a la de los polímeros de la matriz.

Cabe destacar que algunos de los compuestos inicialmente preparados por mezclado en fundido condujeron a la formación de un polvo que no se podía compactar de forma adecuada por moldeo por compresión, resultando en precursores sólidos que se disgregaban fácilmente (véase Figura 5.2), lo cual llevó a la optimización de los parámetros de mezclado en fundido en el Brabender (para más detalles consultar sección 4.4.1.).



Figura 5.2. Fotografía del polvo resultante del mezclado en fundido de los distintos componentes, así como del precursor sólido obtenido por moldeo por compresión (pruebas iniciales).

5.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM) del sólido

Mediante el uso del microscopio electrónico de barrido se obtuvieron las siguientes imágenes de la superficie de rotura del precursor sólido con formulación sin sílice a distintos aumentos (Figura 5.3).

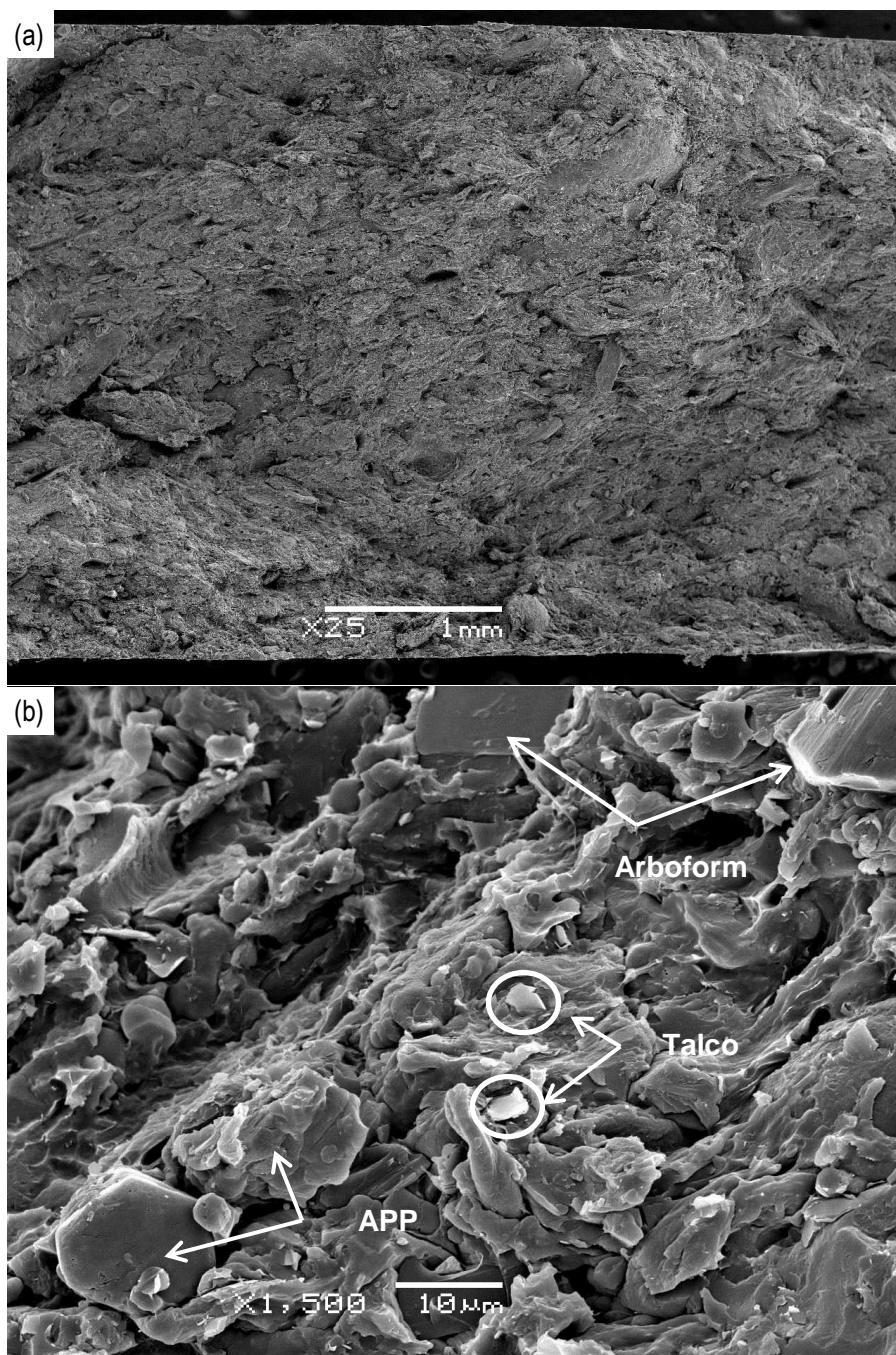


Figura 5.3. Micrografías de la superficie de fractura del precursor sólido de referencia (SS) obtenidas por microscopía electrónica de barrido a a) 25 aumentos y a b) 1500 aumentos.

Tal y como se puede observar en la Figura 5.3a), la compactación efectuada en la muestra es satisfactoria, puesto que los únicos vacíos que se observan son debidos a las fibras adheridas en la matriz y que saltaron al realizarse la rotura frágil. Así lo muestra la densidad experimental del material, similar a la calculada teóricamente en base a los distintos componentes y su respectiva proporción.

Por otra parte, en la Figura 5.3b) se puede apreciar la correcta distribución e interacción de las partículas de talco y de APP, así como de las fibras celulósicas presentes en el Arboform, con la matriz polimérica, indicando una buena compatibilidad, destacando sobre todo la interacción entre las fibras celulósicas presentes en el Arboform y el PVA (fibras bien recubiertas con PVA). Cabe destacar igualmente la diferencia de tamaño existente entre las partículas de talco y de APP, coherentes con los valores indicados en la sección 3 (APP, $d_{50} = 15.0 \mu\text{m}$ y talco, $d_{50} = 2.2 \mu\text{m}$).

5.3. Calorimetría de cono de los precursores sólidos

A continuación se presentan las curvas características de la tasa de liberación de calor, HRR (en kW/m^2 , esto es, los valores de HRR ya normalizados con la sección de muestra) frente al tiempo para todas las formulaciones (Figura 5.4).

Se observa que la adición de los aditivos cambia la forma de la curva, pasando de tener un único pico (curva característica de la matriz polimérica, Pol.) a tener dos picos a valores muy inferiores de HRR, a la vez que se ensancha de forma considerable.

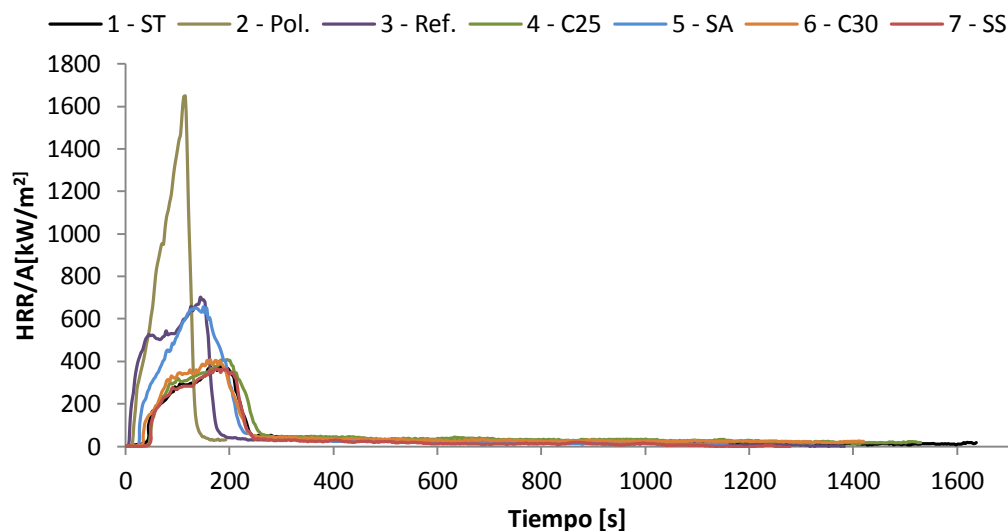


Figura 5.4. Curvas características de HRR frente al tiempo para todos los precursores sólidos.

A partir de estas curvas se obtuvieron los siguientes valores (Tabla 5.2):

Tabla 5.2. Valores característicos obtenidos a partir de los ensayos de cono calorimétrico

Código de la formulación	TTI [s]	Residuo [% en peso]	PHRR [kW/m ²]		THR [kW·s/m ²]
			Primer Pico	Segundo Pico	
Pol.	10	0.3	No *	1648.4	106515.2
Ref.	6	0.3	521.3	701.9	112446.1
Sin APP	24	15.6	453.2	656.9	105361.4
C30	31	28.8	314.9	407.9	92255.8
C25	30	21.8	297.6	408.6	100830.0
ST	41	22.0	280.1	375.0	84818.8
SS	45	18.5	276.3	363.0	66930.0

* NO - No observado

Como se puede ver en los datos de la Tabla 5.2 y en la Figura 5.4, solo con el uso del Arboform se consigue una reducción sustancial en el PHRR ($\Delta PHRR = -57.4\%$). Sin embargo ambas muestras no tardaron mucho en empezar a quemar y como se puede observar, el calor liberado aumentó al añadir el Arboform, a pesar de reducirse el pico. Esto se debió a que las fibras lignocelulósicas quemaron mucho más lentamente que la matriz polimérica, por lo que el tener un mayor pico queda compensado por un gran tiempo en el que se emite un calor reducido. En cuanto a la forma de quemar, la matriz polimérica fluyó completamente, desprendiendo una gran llama, mientras que el compuesto de matriz polimérica y Arboform se mantuvo en estado más compacto, sin fluidez observable, aunque formando una llama considerable.

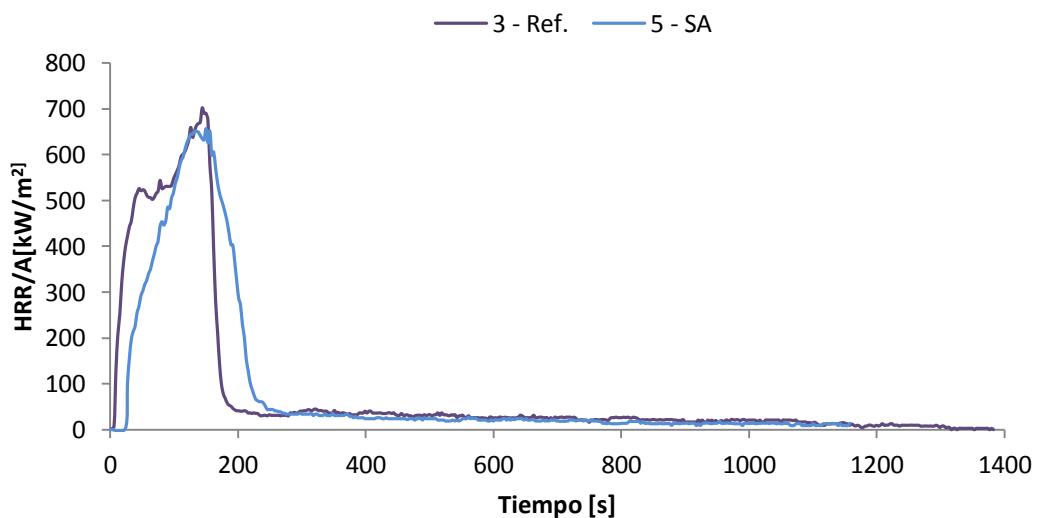


Figura 5.5. Curvas características de HRR frente al tiempo de las formulaciones Ref. y SA.

La siguiente muestra a comentar sería la formulación SA, la cual cuenta con todos los aditivos excepto el APP. En este caso, se observa que la formación de una capa carbonácea ayudó a limitar la liberación de los gases volátiles, retrasando así el inicio del proceso de combustión, pasando el tiempo de ignición de 6 a 24 segundos (Tabla 5.2 y Figura 5.5). Además, tal y como se aprecia en la Figura 5.5, el inicio de la combustión tiene una pendiente más reducida que en el caso de la formulación de referencia (Ref.), aunque posteriormente una vez se llega al pico la pendiente de reducción también es menos pronunciada. En cuanto a la reducción del pico respecto de la anterior no es tan notable como en el primer caso ($\Delta PHRR = -6.4\%$) aunque esta es considerable. También se observa que el residuo es más alto que en los anteriores casos. Por último, el THR se ve incrementado respecto al anterior ($\Delta THR = -6.3\%$) ($\Delta THR = -6.3\%$), siendo el valor bastante similar al de la matriz polimérica.

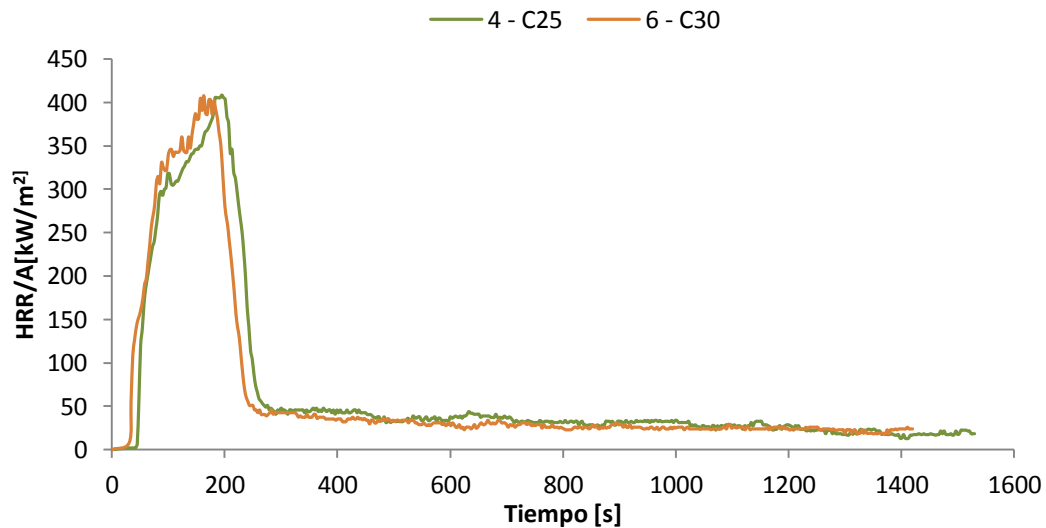


Figura 5.6. Curvas características de HRR frente al tiempo de las formulaciones C25 y C30.

Se puede observar en detalle en la Figura 5.6 el comportamiento frente al fuego de las formulaciones que contienen todos los aditivos, siendo la línea de color anaranjado la que corresponde a la formulación que contiene un 30% de aditivos y la línea de color verde la que corresponde a la formulación con un 25%. Se puede apreciar que ambas son bastante similares en cuanto a tiempo de ignición y PHRR. Esto muestra que aumentar el porcentaje de carga más allá del 25% no resulta en mejoras significativas, ya que incluso se observa un aumento en el primer pico ($\Delta PHRR_1 = 5.5\%$) aunque en el THR llegue a observarse una reducción ($\Delta THR = -8.5\%$) y un aumento en cuanto a residuos. Cabe destacar también que fueron las muestras que mostraron menor contracción al finalizar el proceso de combustión.

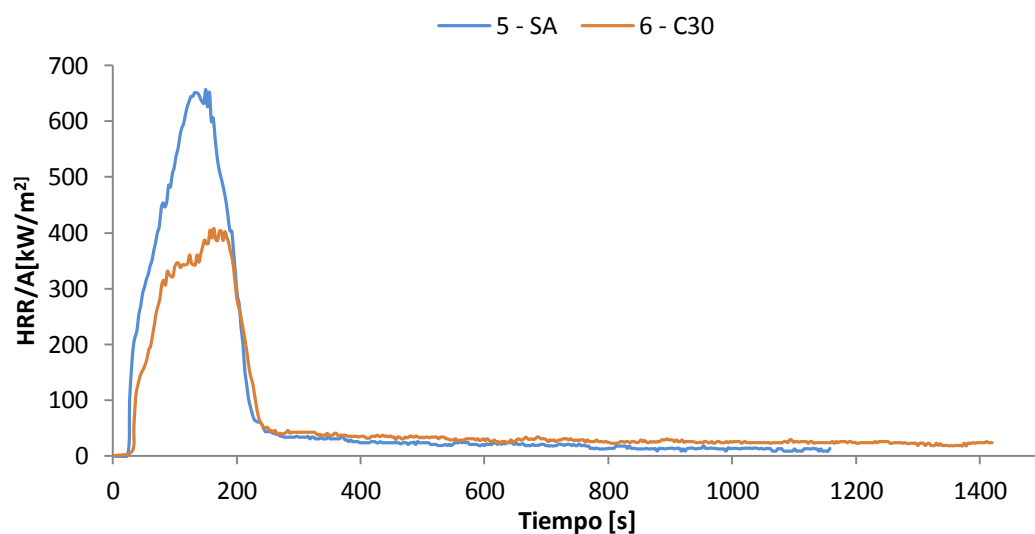


Figura 5.7. Curvas características de HRR frente al tiempo de las formulaciones SA y C30.

Si comparamos la formulación que contiene un total de 30% en peso de todos los aditivos (línea anaranjada – Figura 5.7) con la que no tiene APP (línea azul – Figura 5.7), obtenemos que se ha dado una reducción considerable en el pico de HRR ($\Delta PHRR = -37.9\%$) y en el calor total liberado ($\Delta THR = -12.4\%$). Por lo tanto se puede ver que el APP será uno de los principales componentes a la hora de mejorar el comportamiento frente al fuego, puesto que aumenta el tiempo para la ignición el cual tiene una gran relevancia puesto que en un escenario de fuego intervendría en el tiempo que se tiene para evacuarlo. Además reduce el pico de HRR lo que significa reducir la propagación del fuego así como una reducción en el total del calor liberado.

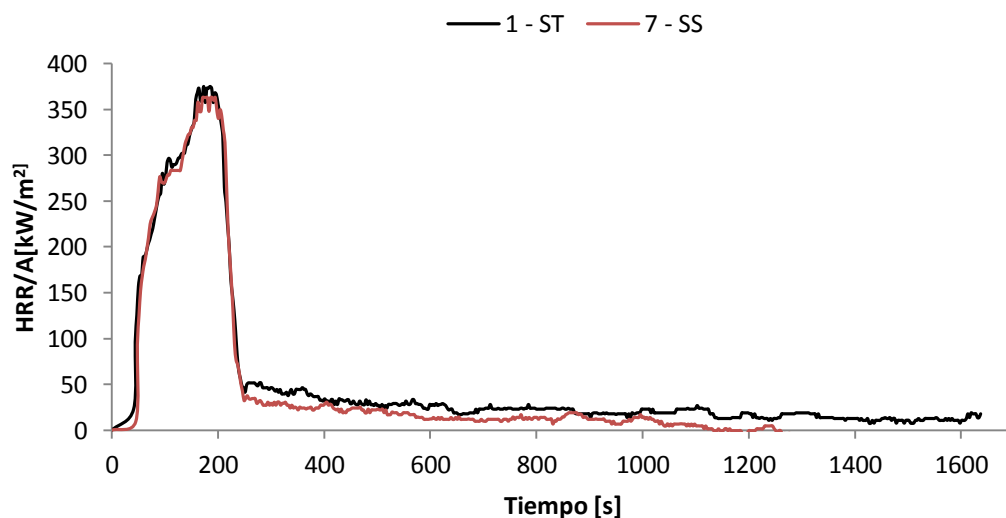


Figura 5.8 Curvas características de HRR frente al tiempo de las formulaciones ST y SS.

La Figura 5.8 nos muestra una comparativa de las dos formulaciones que presentaron mejor comportamiento frente al fuego en el cono calorimétrico, es decir en las que se obtuvieron menor valor de PHRR y menor THR. Estas fueron la que no tiene talco (línea negra) y la que no tiene sílice (línea roja). Entre las dos destaca la que no tiene sílice, pues aunque la variación en el TTI no es excesiva y la reducción del pico HRR tampoco es muy elevada ($\Delta PHRR = -3.2\%$), sí que destaca la reducción en el THR ($\Delta THR = -21.1\%$). En particular, esta última es bastante menor a causa de que la llama se extingue mucho antes que en la formulación sin talco. Este hecho se podría explicar por el hecho de que el talco al tener unas dimensiones mucho menores que la sílice y una morfología laminar pudiendo migrar más fácilmente a la superficie y por tanto, funcionando de forma más eficiente que la sílice, consiguiendo así mejores resultados.

Hay que destacar que a la hora de quemar, fueron las formulaciones que experimentaron mayor contracción y que por tanto llegaron a estar más cerca de la resistencia absorbiendo una mayor radiación. Este hecho también es el que permitió que la capa inferior se quemase (aunque ocurrió con todas las muestras), lo que indica que si se consiguiese evitar se reducirían los parámetros frente al fuego ya que, tal y como apuntamos la parte inferior quedaría aislada por la lana y la capa de residuos carbonáceos que se forma.

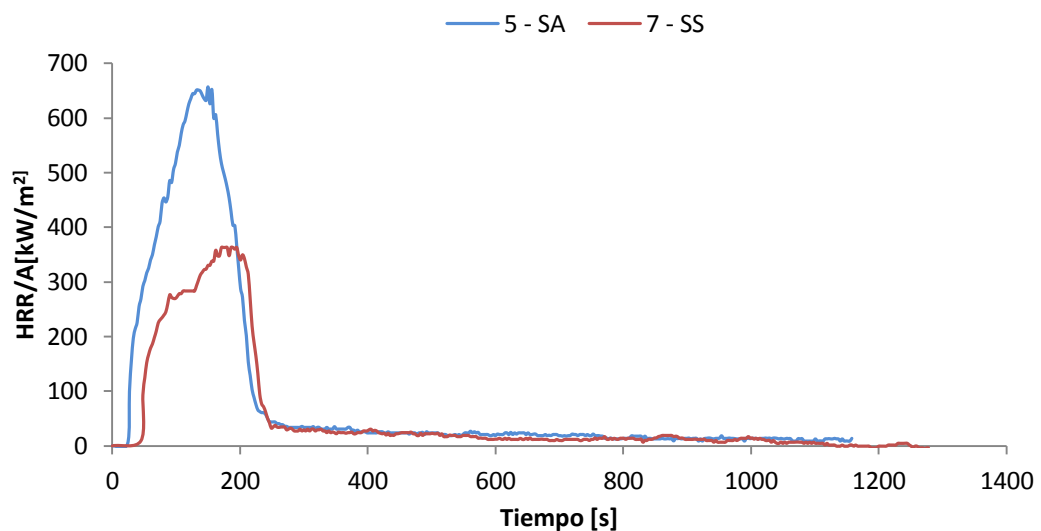


Figura 5.9. Curvas características de HRR frente al tiempo de las formulaciones SA y SS.

Por último, al comparar la formulación SS (sin sílice) con la formulación SA (sin APP), se observan mejoras sustanciales en todos los parámetros (Figura 5.9). Así pues, el TTI aumentó considerablemente pasando de 24 a 45 segundos, el pico de HRR se ve también sustancialmente reducido ($\Delta PHRR = 44.7\%$) y en el

calor total liberado también se observa una reducción considerable ($\Delta THRR = -36.5\%$).

Por todo esto se decidió utilizar la formulación SS (sin sílice) a la hora de espumar, la razón por la cual las formulaciones sin uno de los dos componentes funcionen mejor que la completa podría deberse a una interacción entre estos dos componentes.

Por último mostrar los residuos resultantes de los ensayos de calorimetría de cono que fueron guardados y clasificados tal y como se muestra en la siguiente imagen (Figura 5.10):

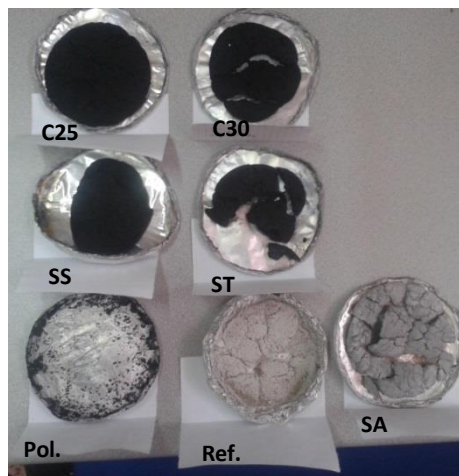


Figura 5.10. Fotografía de los residuos que quedaron tras el cono calorimétrico

De estos se pueden obtener las siguientes observaciones (Tabla 5.3):

Tabla 5.3. Tabla descriptiva de los residuos obtenidos al final de los ensayos de calorimetría de cono.

Código de la formulación	Descripción de las características de los residuos
Pol.	Pequeñas agrupaciones de cenizas
Ref.	En el papel de plata quedan las cenizas de la fibra de color blanco
SA	Inicialmente con grietas, mayor espesor que las otras, color grisáceo y contracción moderada
C30	Muchas grietas de reducido tamaño, con lo que queda más unida y muy poca contracción
C25	Muchas grietas de reducido tamaño, algunas de mayor tamaño la rompieron pero presenta muy poca contracción
ST	Ceniza quebradiza, con grietas grandes y una contracción considerable
SS	Muchas grietas de reducido tamaño, algunas de mayor tamaño la rompieron además presenta una contracción considerable

5.4. Espumación

5.4.1. Muestras preliminares

La primera espuma obtenida mediante el proceso de espumación mostró que había un mezclado inadecuado del PP y del PVA en el material compuesto (separación de fases). Así pues, como se puede observar en la Figura 5.11, la espuma, además de resultar frágil, presentaba una clara separación de fases. Por tanto se decidió buscar la temperatura a la cual el PVA fluía por completo y utilizar esta para realizar las siguientes formulaciones. Por esta razón la temperatura utilizada en la realización de todas las probetas posteriores a la 20 fue de 200 °C para todos los aditivos, excepto cuando se incluía el APP que se fijaba en 190 °C, de forma que el aumento de la velocidad de giro no hiciese aumentar excesivamente la temperatura de la cámara, ya que como ha sido mencionado anteriormente el APP es un material poco estable térmicamente.



Figura 5.11. Muestra espumada preliminar en la que se puede observar la separación de fases entre el PP y el PVA.

Con estos cambios se consiguió evitar la separación de fases obteniéndose por tanto un material homogéneo, sin embargo el procedimiento de espumación dio como resultado una espuma frágil (Figura 5.12). Esto indicó que era necesario subir la temperatura de espumación a una temperatura en la que el material compuesto tuviese una mayor fluidez. Para encontrar la temperatura a la que el material fluía, se utilizó la prensa de platos calientes, aumentando la temperatura de prensado hasta que finalmente se encontró que el material empezaba a fluir a una temperatura de 195 °C.



Figura 5.12. Muestra espumada preliminar en la que se pueden observar los trozos de PVA que quedaron disgregados.

Los parámetros utilizados para llevar a cabo las espumas fueron los siguientes (Tabla 5.4.):

Tabla 5.4. Parámetros característicos de espumación.

Ensayo	Punto de regulación		Etapa de saturación		Despresurización (Rápida)		
	T[°C]	P[bar]	T[°C]	P[bar]	T [°C]	P[bar]	ΔP [bar]
PF1	80	100	190	160	180	150	150
PF2	80	100	190	160	180	150	150

5.4.2. Optimización de las condiciones de espumación

Finalmente mediante los cambios indicados anteriormente se consiguieron obtener espumas sin separación de fases (Figura 5.13). Los parámetros utilizados para su realización aparecen reflejados en la Tabla 5.5.

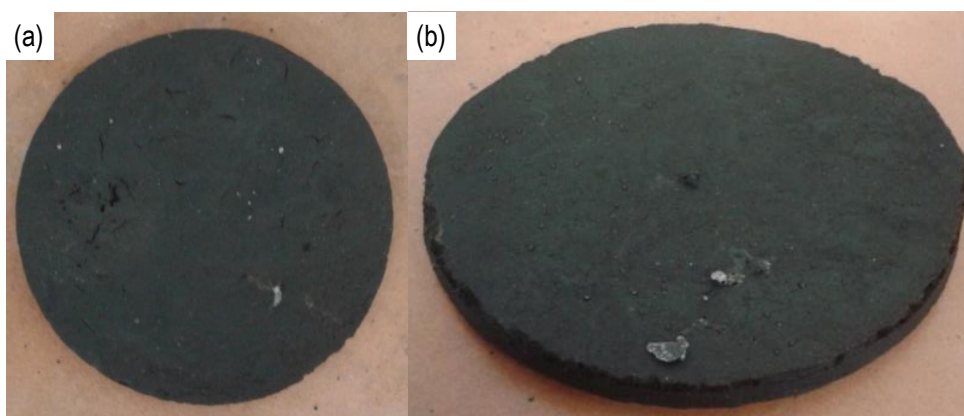




Figura 5.13. Muestras espumadas a) (F1), b) F2 y c) F3.

Tabla 5.5. Parámetros característicos usados de espumación.

Espuma	Punto de regulación		Etapa de saturación		Despresurización (Rápida)		
	T[°C]	P[bar]	T[°C]	P[bar]	T [°C]	P[bar]	ΔP [bar]
F1	80	100	195	190	195	190	190
F2	80	100	195	160	195	60	160
F3	70	100	195	180	195	180	180

De la imagen cabe destacar que la espuma F1 resultó bastante agrietada, efecto que se notará posteriormente en el ensayo de cono calorimétrico. Por otra parte como se puede observar tanto en la Figura 5.12 como en la Tabla 5.6., ambas tienen un espesor bastante reducido (y por tanto una alta densidad relativa) lo que condujo a la necesidad de medir la absorción de CO₂ por parte de las espumas para determinar si esta era la causa del reducido espesor final.

Tabla 5.6. Dimensiones y densidades de las espumas.

Espuma	Espesor [mm]	Diámetro [mm]	Masa [g]	Densidad [g/cm ³]	Densidad relativa (ρ_{rel})
F1	4.69	73.65	20.689	1.04	0.79
F2	4.33	73.6	20.375	1.11	0.81
F3	2.25	73.6	20.414	1.08	0.81

5.4.3. Absorción del CO₂

Con la finalidad de realizar una estimación de la cantidad de CO₂ que era absorbida por las espumas se realizó una experiencia con un precursor sólido en condiciones similares a las de espumación. En esta, se introducía y disolvía el CO₂ en el precursor bajo unas condiciones similares a las de espumación (temperatura: 155 °C, P = 150 bar, t = 2 horas). La diferencia consistió en que una vez alcanzado el tiempo de saturación se procedió a enfriar el sistema

presurizado hasta temperatura ambiente, esto es, sin liberar el CO₂ y por tanto sin realizar la espumación. Una vez a temperatura ambiente, se descomprimió lentamente el CO₂, se abrió el reactor y se pesó rápidamente el disco. Con la diferencia entre la masa del disco saturado y la masa del disco antes de colocar en el reactor se pudo obtener la cantidad del CO₂ disuelto (Tabla 5.7.).

Tabla 5.7. Tabla de los valores obtenidos sobre la absorción de CO₂

Datos de la absorción de CO ₂	
Masa del disco antes de la saturación	20.484 g
Masa del disco después de la saturación	21.008 g
% en peso de CO ₂ disuelto (del total)	2.56%
Masa de la fracción polimérica	9.2200 g
% en peso de CO ₂ disuelto (sobre la fracción polimérica)	5.68%

La razón de calcular el % de peso de CO₂ disuelto en el polímero se debe a que el CO₂ sólo puede ser absorbido por el polímero. Aun así se observa que el valor es relativamente pequeño y por tanto las espumas que se podrán obtener serán bastante densas (bajo grado de expansión o, de forma equivalente, elevada densidad relativa). La razón de esto reserva en la elevada cantidad de carga mineral y de refuerzos, los cuales añaden una dificultad significativa al proceso de disolución de CO₂.

5.5. Calorimetría de cono de las espumas

En este caso, se sometieron al procedimiento dos espumas y un disco de las formulación SS (sin sílice) el mismo día para que las condiciones del ensayo pudieran ser lo más afines posible y así llegar a una mejor comparación. Se presentan por tanto, las curvas en la Figura 5.14, así como los valores característicos obtenidos a partir de los ensayos de cono calorimétrico.

Tabla 5.8. Valores característicos obtenidos a partir de los ensayos de cono calorimétrico del precursor sólido SS y respectivas espumas.

Probeta	TTI [s]	Residuo [% en peso]	Pico HRR [kW/m ²]		THR [kW·s/m ²]
			Primer Pico	Segundo Pico	
Sólido	30	18.6	274.6	404.1	100247.1
F2	50	22.0	221.1	494.8	96453.2
F1	42	19.8	220.9	463.9	89567.0

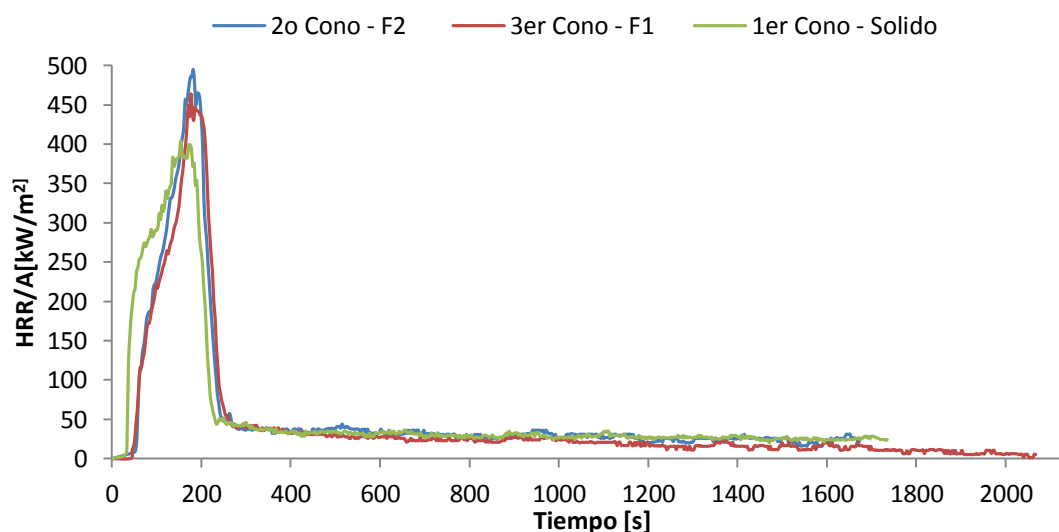


Figura 5.14. Curvas características de HRR frente al tiempo del precursor sólido SS y respectivas espumas F1 y F2.

Como se puede observar en la Tabla 5.8 y la Figura 5.14, ambas espumas arrojaron resultados bastante parecidos, aun así cabe remarcar que la diferencia en cuanto al TTI y al tiempo que estuvieron quemando podría deberse a las grietas iniciales presentes en la espuma F1. Aun así se observa una variación entre ambas en cuanto al pico máximo de HRR que acaban conduciendo también a una variación en el THR siendo este menor en la primera espuma. En cuanto al residuo es bastante parecido en las tres muestras, siendo en todas cercano al 20% en peso, aunque ligeramente superior en el caso de las espumas debido a que su estructura celular hace disminuir la conducción térmica del material, aislando y protegiendo la matriz polimérica del calor aportado por la resistencia del cono. Si comparamos el precursor sólido con las espumas se observa un aumento en el máximo pico de HRR ($\Delta PHRR \cong 20\%$), a la vez que este se vuelve más estrecho, lo cual es un efecto no deseado puesto que significa que al iniciarse la combustión esta irradiará el calor más rápidamente y en mayor intensidad. Por otra parte se consigue un aumento en el TTI ($\Delta TT \cong 53\%$) y una disminución en el THR ($\Delta THR \cong -7.22\%$).

Por lo tanto, se puede concluir que se consiguen mejoras significativas en el comportamiento frente al fuego al espumar el precursor sólido SS, aunque a cambio de un PHRR ligeramente más elevado.

Por último se presentan los residuos resultantes de los ensayos de calorimetría de cono (Figura 5.15):

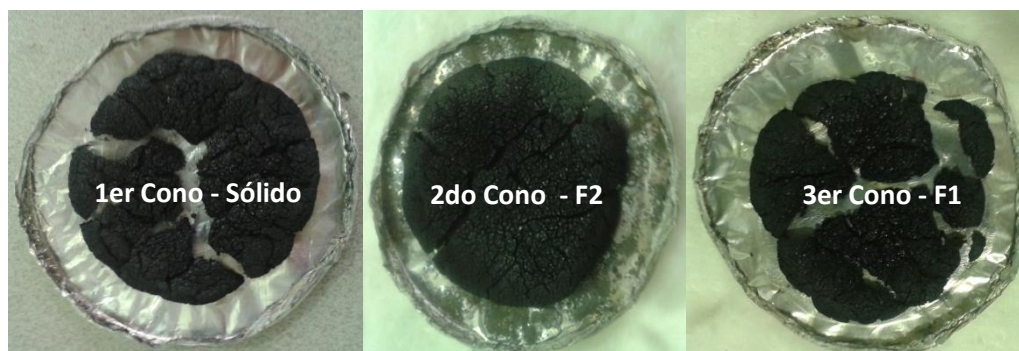


Figura 5.15. Fotografía de los residuos que quedaron tras el cono calorimétrico del precursor sólido SS y respectivas espumas.

Como se observa hubo contracción en todas las muestras y estos estaban recorridos por una gran cantidad de grietas pequeñas que consiguieron romper la probeta en ciertos puntos. Además también llegaron a presentar una contracción como las indicadas en anteriores apartados aunque esta fue un poco más moderada. Por otra parte, los residuos de la primera espuma resultaron mucho menos compactos que los de la segunda espuma, lo cual podría ser resultado de las grietas iniciales que se habían comentado anteriormente.

5.6. Caracterización térmica mecánico-dinámica (DMTA)

Para el desarrollo de esta caracterización se utilizaron probetas con las siguientes características (Tabla 5.9):

Tabla 5.9. Dimensiones, masa y densidades de las probetas utilizadas en el ensayo de caracterización térmica-mecánica-dinámica.

Probeta/código de la formulación	Espesor [mm]	Anchura [mm]	Longitud [mm]	Masa [g]	Densidad [g/cm ³]
Sólido/SS	3.62	12.90	35.10	2.151	1.31
Sólido/Arboform	3.30	12.53	34.43	1.678	1.18
F3/SS	4.30	12.80	35.15	2.160	1.12

De los ensayos se obtuvieron las siguientes gráficas:

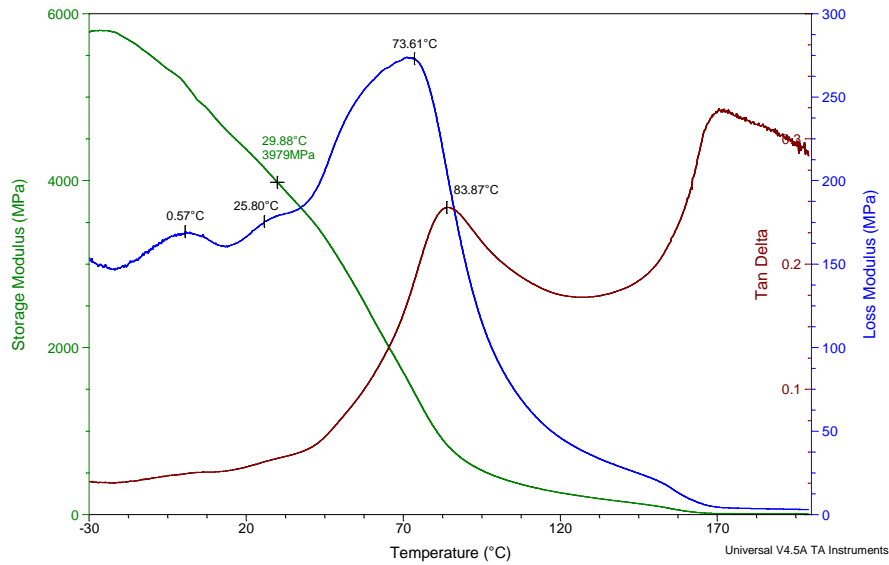


Figura 5.16. Curvas del ensayo de DMTA del precursor sólido SS (formulación sin sílice).

En las gráficas (Figura 5.16) se puede observar en la curva verde un valor muy elevado del módulo de almacenamiento a los 30°C que llega casi a 4 GPa, el cual se puede interpretar como siendo el módulo que representa el comportamiento elástico del material. En la curva azul (módulo de pérdidas) se observa un primer pico a 0.57°C, el cual corresponde a la temperatura de transición vítrea (T_g) del polipropileno. Este se trata de un pico poco intenso porque la cantidad de PP es bastante reducida en la formulación. El segundo pico que se puede observar se da a los 25 °C, el cual puede deberse a un desdoblamiento de la T_g del polipropileno debido a su buena interacción con el PVA. En lo que concierne al último pico intenso, se da a 73.61°C y tal y como se observa en la figura 5.17, se debe al Arboform.

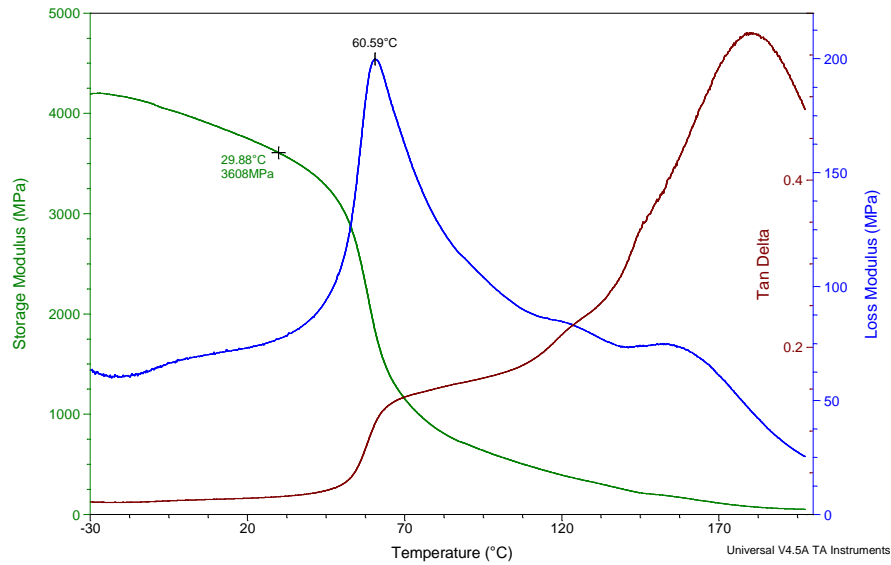


Figura 5.17. Curvas obtenidas del ensayo DMTA del solido de Arboform.

Por último se obtuvieron las curvas de la muestra espumada con la formulación sin sílice (Figura 5.18):

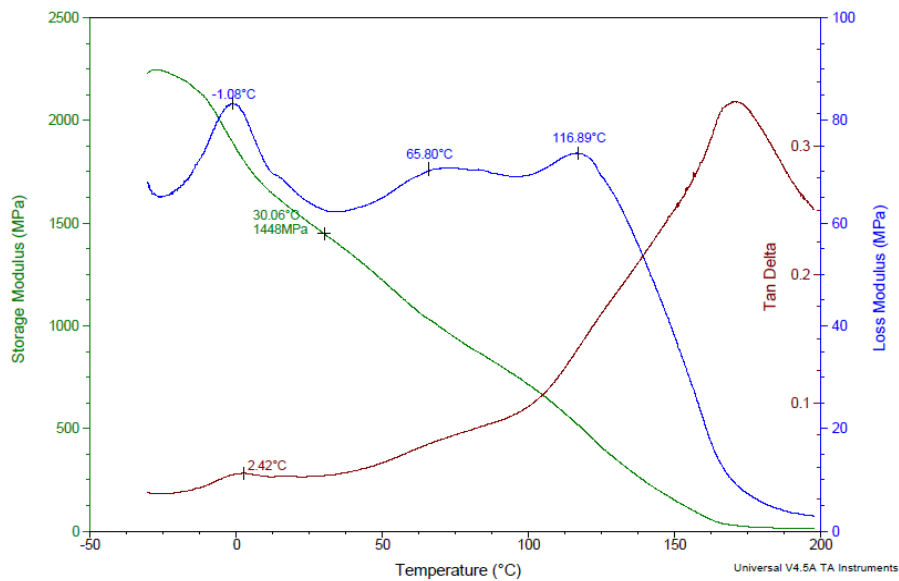


Figura 5.18. Curvas del ensayo de DMTA de la espuma F3 (formulación sin sílice, SS).

En este caso se puede observar en la curva verde un valor más reducido del módulo de almacenamiento a los 30°C que este caso arroja un valor de 1448 MPa. Si se observa la curva azul, se observa que el primer pico se sitúa a -1.06°C el cual corresponde a la temperatura de transición vítrea (T_g) del polipropileno. El segundo pico que se puede observar se da a 65.80 °C y que

como ya se ha comentado antes se debe al Arboform. Por último se obtiene un pico a los 116.69 °C. Aun así para poder comparar el módulo de almacenamiento de la espuma, con el del precursor sólido se debe dividir entre la densidad, por lo tanto se elaboró una tabla (Tabla 5.10) con este parámetro y los anteriores mencionados para poder proceder a la comparación.

Tabla 5.10. Tabla de las propiedades analizadas mediante el ensayo DMTA

Probeta/código de la formulación	E' a 30°C [MPa]	E' específico a 30°C [MPa·cm ³ /g]	1 ^{er} Pico [°C]	2º Pico [°C]	3 ^{er} Pico [°C]
Sólido/SS	3979	3037	0.57	25.80	73.61
Sólido/Arboform	3608	3060	60.59	-	-
F3/SS	1448	1296	-1.06	65.80	116.69

5.7. Análisis termogravimétrico (TGA)

Mediante este análisis se obtuvo la pérdida de peso del material en función de la temperatura, lo que permitió establecer las etapas de degradación de este y sus temperaturas características, relacionadas con la estabilidad térmica del material. Estas temperaturas se observan en el punto donde la derivada de la variación de peso con la temperatura alcanza su valor mínimo, puntos que se señalan en las gráficas inferiores. Así pues, se empezó el análisis con los resultados del Arboform (Figura 5.19):

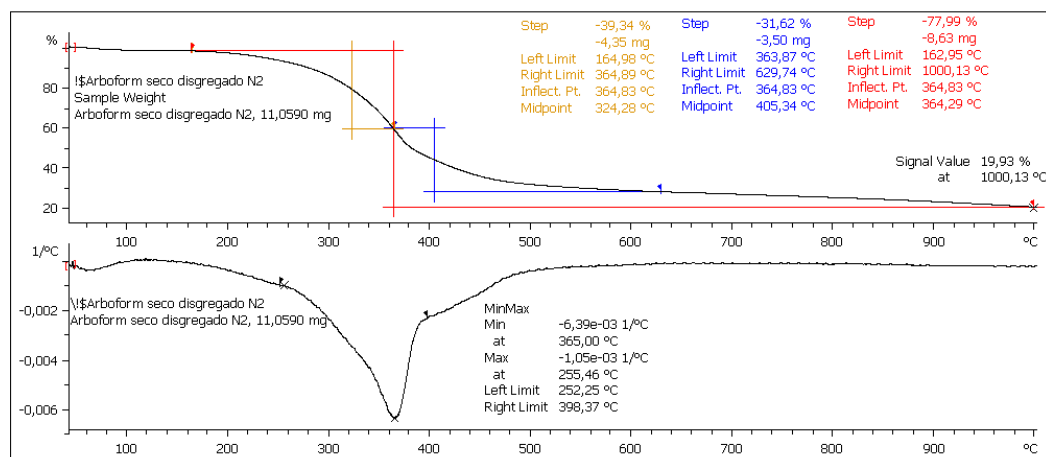


Figura 5.19. Gráfica de la pérdida de peso del Arboform respecto a la temperatura y la derivada de esta.

Tal y como se puede apreciar en la gráfica superior la descomposición se da en una única etapa donde se pierde el 80% en peso de la masa inicial. Analizando la segunda gráfica se obtiene que la temperatura característica de este proceso se da a los 365.0 °C.

Una vez conocido el proceso de descomposición del Arboform se analizó el compuesto sólido formado por la matriz polimérica más el Arboform, obteniéndose la siguiente gráfica (Figura 5.20):

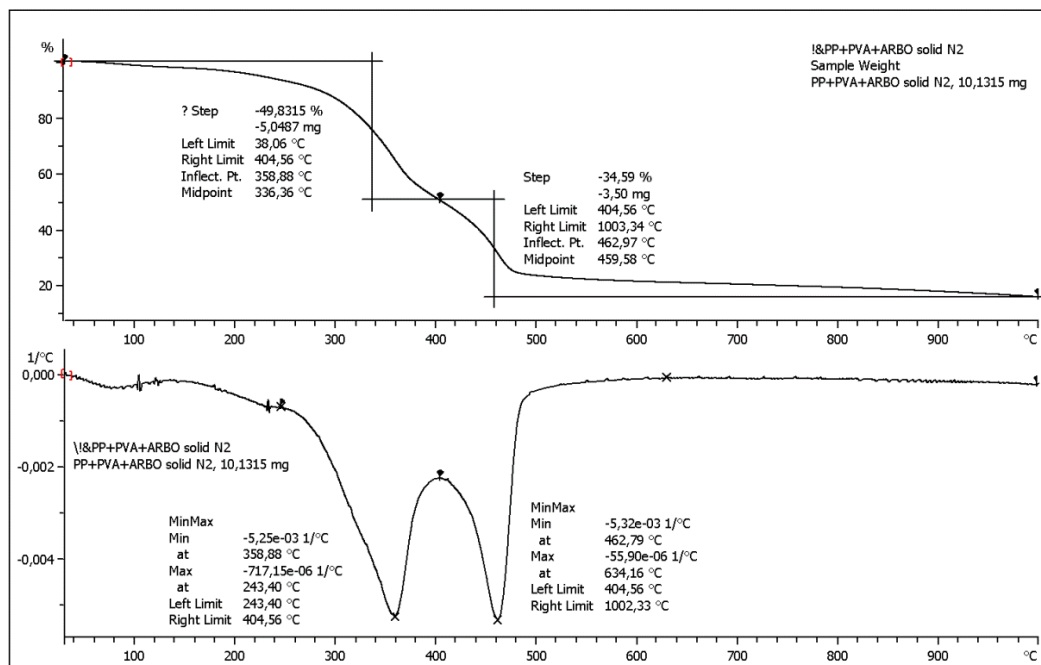


Figura 5.20. Gráfica de la pérdida de peso del precursor sólido de matriz polimérica y Arboform (Ref.) con la temperatura y la derivada de esta.

Como se observa en la gráfica superior la descomposición se da en dos etapas: Una primera donde hay una pérdida de 49.8% de masa y una segunda de 34.6%, siendo la pérdida total de masa igual a 84.4% de la masa de la muestra. Analizando la segunda gráfica se obtiene que la temperatura característica del primer proceso se da a 358.9 °C, mientras que la del segundo proceso tiene lugar a 462.8°C. Así pues, se puede observar como la pérdida de masa aumenta ligeramente, debido a que la matriz polimérica presenta menor tendencia a la formación de residuos. También se puede ver como la descomposición del material tiene lugar en dos etapas en lugar de una, encontrándose el proceso de degradación del Arboform entre ambos, lo que podría ser resultado de la buena interacción entre el PVA y el Arboform.

A continuación se presentan las curvas del análisis termogravimétrico del precursor sólido de la formulación sin sílice (SS):

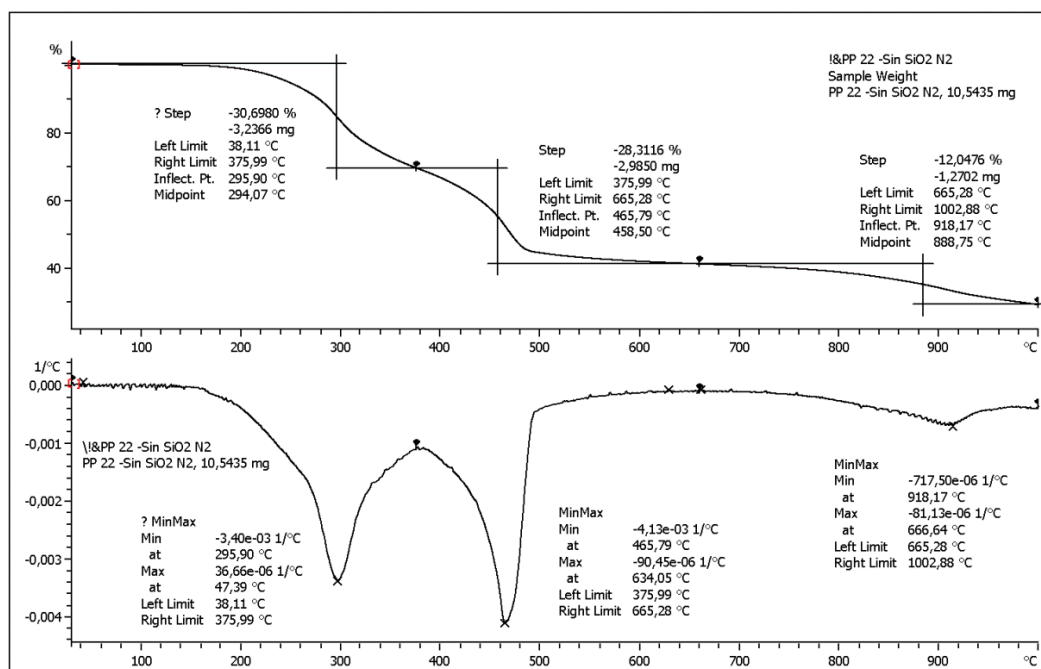


Figura 5.21. Gráfica de la pérdida de peso del precursor sólido SS (formulación sin sílice) con la temperatura y la derivada de esta.

En este caso podemos observar que la descomposición se ha dado en tres etapas: Una primera donde la pérdida de masa es igual a 30.7%, una segunda donde esta es igual al 28.3% y una tercera igual al 12.0%, siendo la pérdida total de masa igual a 71.1%. Mientras que del análisis de la segunda gráfica se obtiene que la primera degradación tiene como temperatura característica 295.9°C, la segunda 465.8°C y la tercera 918.2°C. Por lo tanto, se ve como la inclusión de los aditivos resulta en una suavización de los procesos de pérdida de masa y en una reducción en la pérdida total de masa. La razón por la que el primer proceso aparece antes se debe a la degradación térmica del APP, el cual también provoca que haya un tercer proceso a los 918.2°C.

Por último se presentan las curvas de la muestra espumada de la formulación sin sílice (SS):

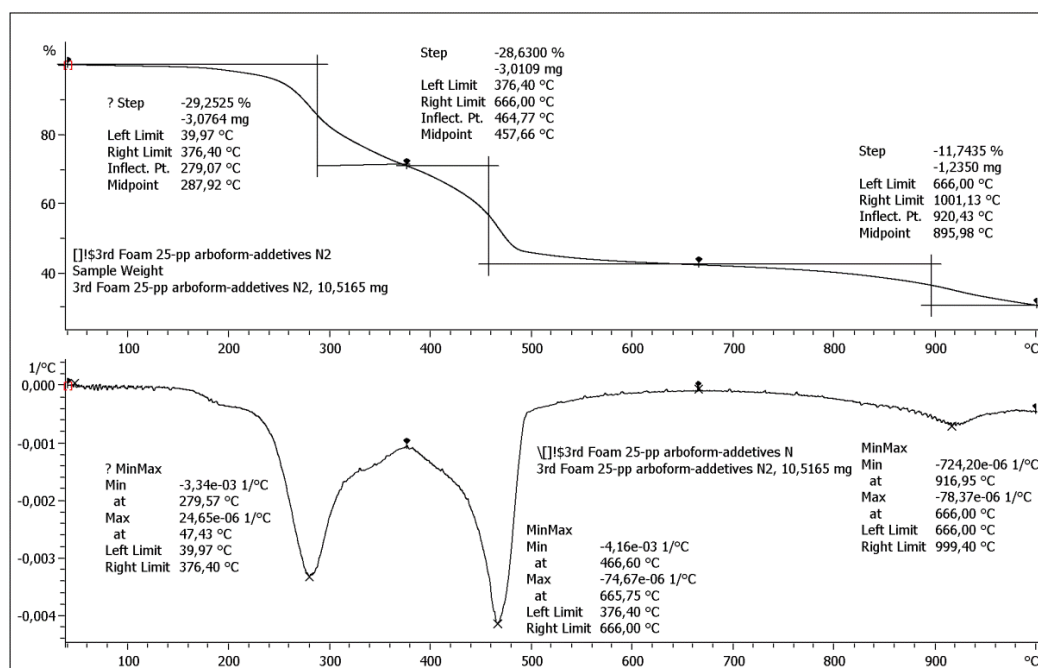


Figura 5.22. Gráfica de la pérdida de peso de la muestra espumada (formulación sin sílice) con la temperatura y la derivada de esta.

Como se puede observar, la descomposición sigue constando de tres etapas: En este caso, en la primera se da una pérdida de masa igual a 29.5%, en la segunda la perdida tiene un valor del 28.6% y en la tercera es igual a 11.7%, siendo la pérdida total de masa igual a 69.9%. Mientras que del análisis de la segunda gráfica se obtiene que la primera degradación tiene como temperatura característica 279.6°C, la segunda 466.6°C y la tercera 917.0°C. Por lo tanto, se puede observar un ligero cambio en cuanto al valor de las pérdidas de masa, el cual disminuye para el caso de la espuma; en cuanto a las temperaturas características, solo la primera presenta un cambio notable, siendo la de la espuma 16.3°C más baja que la del sólido. Por último se presenta la tabla donde se resumen todos los datos obtenidos en el ensayo mediante TGA:

Tabla 5.11. Tabla resumen de los parámetros obtenidos por TGA

Parámetro	Sólido: Polímero y Arboform		Sólido: Sin Sílice			Espuma: Sin Sílice		
	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	3 ^a	1 ^a	2 ^a	3 ^a
Pérdida de masa [%]	49.8	34.6	30.7	28.3	12.0	29.5	28.6	11.7
Temperatura [°C]	359	463	296	466	918	280	467	917

5.8 Microscopia electrónica de barrido (SEM) de las espumas

Mediante este ensayo, se tomaron imágenes tanto del borde del disco espumado como de la parte central de este. Se empezó analizando las micrografías de 500 aumentos de la parte central que se pueden ver a continuación (Figura 5.23):

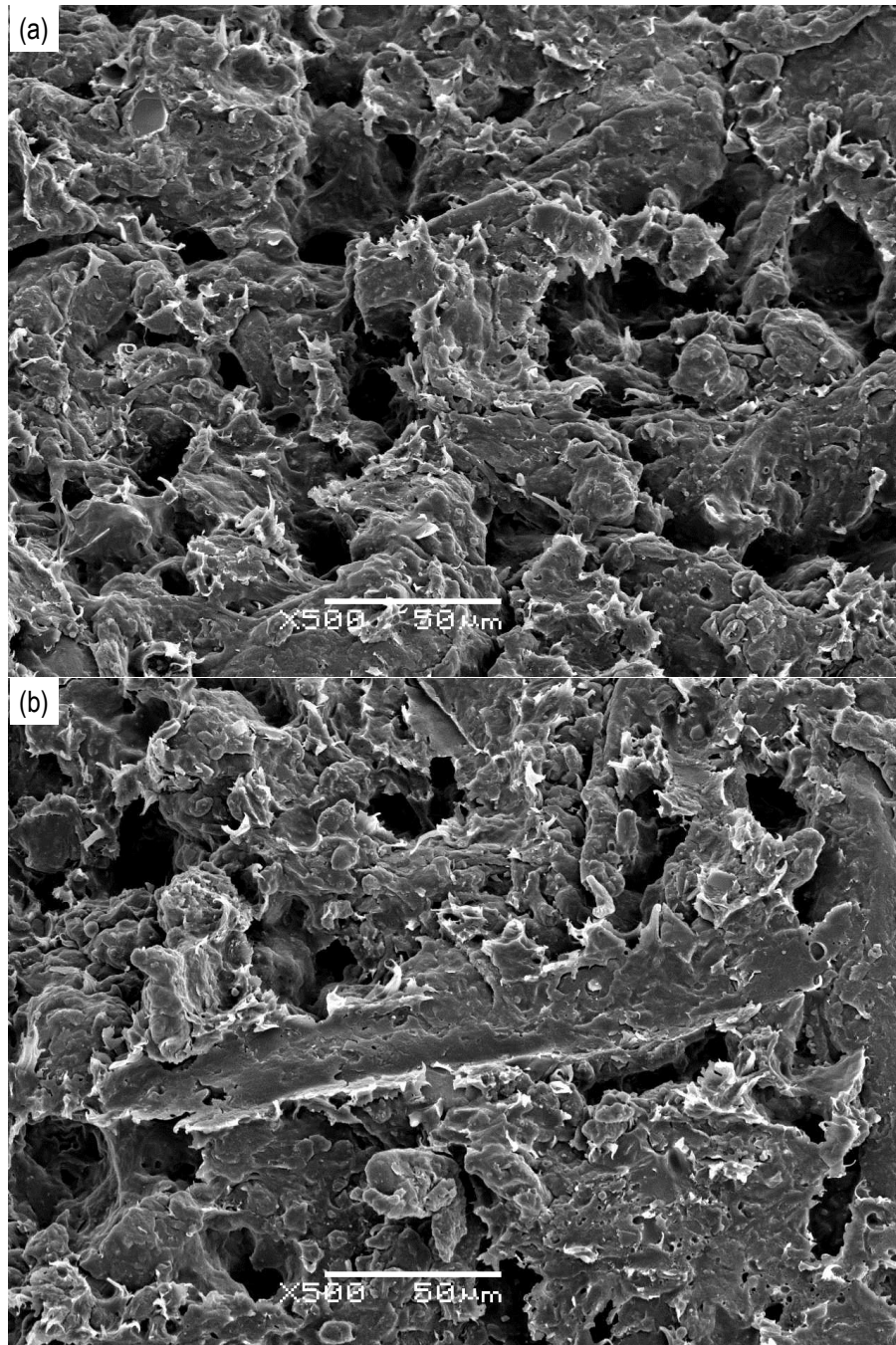


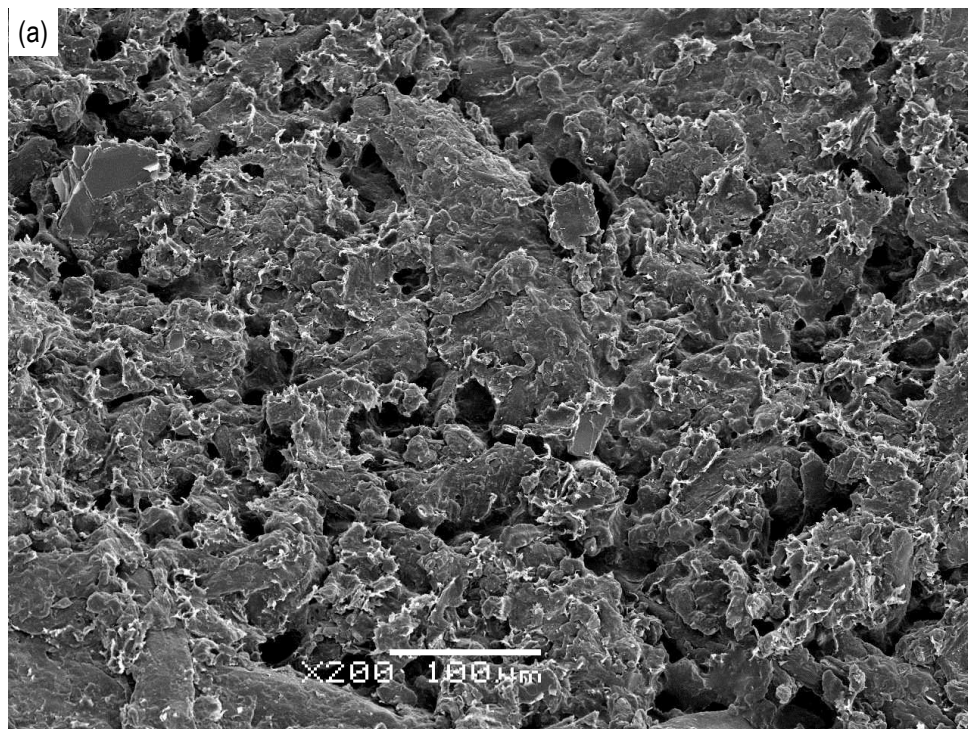
Figura 5.23. a) y b) Micrografías a 500 aumentos de la parte central del disco espumado de la formulación sin sílice (SS).

Del análisis de las micrografías (Figura 5.23) se obtuvo el tamaño de las celdas en la dirección de espumación (VD) y en la dirección lateral (WD):

Tabla 5.12. Tamaños de celda en la muestra del centro de la probeta espumada (formulación sin sílice, SS).

Dirección	Micrografía a)	Micrografía b)	Promedio
$\phi_{wd}[\mu m]$	11.72	10.42	11.07 ± 0.91
$\phi_{vd}[\mu m]$	11.17	10.59	10.88 ± 0.41
$\bar{\phi}[\mu m]$	11.45 ± 0.39	10.50 ± 0.12	10.98 ± 0.59

Posteriormente se hizo uso de las micrografías a 200 aumentos que se pueden ver a continuación (Figura 5.24):



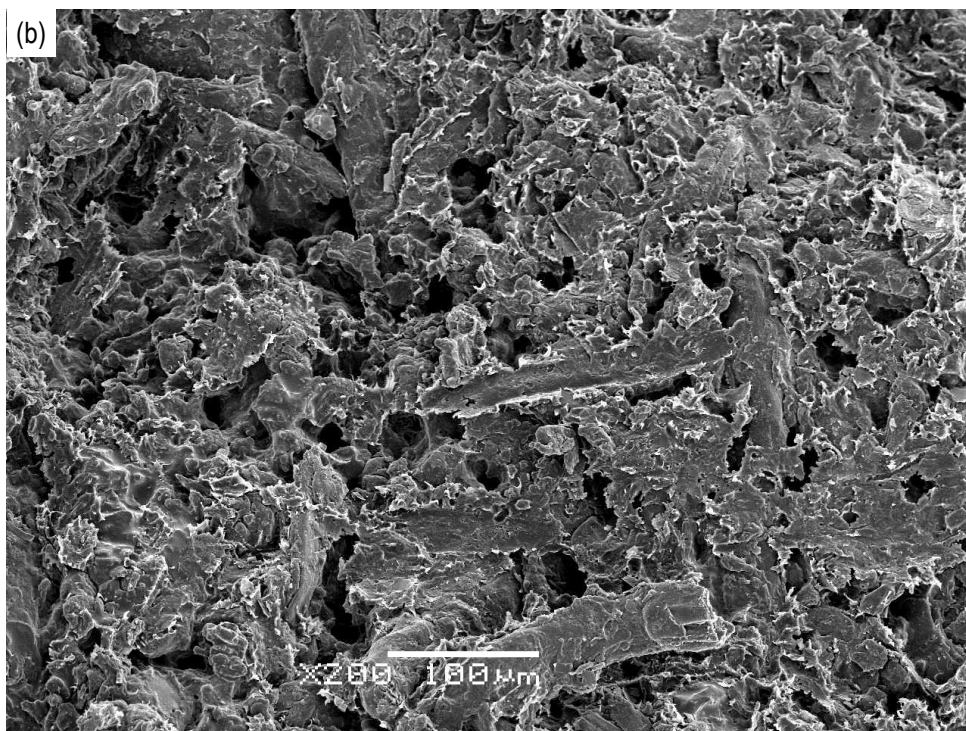


Figura 5.24. a) y b) Micrografías a 200 aumentos de la parte central del disco espumado de la formulación sin sílice (SS).

Se procedió entonces a contar el número de celdas presentes en cada micrografía, para calcular el número de celdas por unidad de área:

Tabla 5.13. Tabla del número de celdas en la muestra del centro de la probeta espumada.

	Micrografía a)	Micrografía b)	Promedio
Numero de celdas	207	239	223±22.63

Con todos los datos expuestos en las tablas 5.11 y 5.12, el área de las micrografías a doscientos aumentos ($A = 3.122 \cdot 10^{-3} cm^2$), y las densidades de la espuma y del sólido ($\rho_f/\rho_s = 0.81$) se puede proceder a calcular el número de celdas por unidad de volumen no espumado y el número de celdas por unidad de volumen espumado mediante las ecuaciones descritas en el procedimiento experimental:

$$(1) N_0 = \left(\frac{n}{A}\right)^{3/2} \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right) = 1.55 \cdot 10^7 \text{ celdas}/cm^3$$

$$(2) N_f = \frac{6}{\pi \phi_{av}^3} \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_s}\right) = 2.74 \cdot 10^8 \text{ celdas}/cm^3$$

6. Justificación económica

A continuación se presentará una tabla (Tabla 6.1) donde se indica la cantidad de dinero utilizada en el proyecto de acuerdo a los precios establecidos por el CCP. En esta solo apuntaremos la cantidad de dinero dedicada a la adquisición de materiales, a la experimentación y al coste de personal, para una división más detallada acudir al documento de presupuesto.

Tabla 6.1. Tabla de los costes del proyecto

Concepto	Coste [€]
Materiales	3.75
Experimentación	15183
Personal	24000
Total	39700

7. Consideraciones medioambientales y de seguridad

Al estar este proyecto bajo la tutela del Centre Català del Plàstic (CCP), se han tenido en cuenta ciertas medidas tanto medioambientales como de seguridad a la hora de llevar a cabo el proyecto, estas se pueden revisar en el documento de anexos.

7.1. Impacto medioambiental

Respecto al impacto medioambiental destaca el uso del Arboform, tratándose este de un componente ecológico y proveniente de fuentes renovables que promoviendo por tanto este tipo de industria. Por otra parte, en todo momento se intentó utilizar el mínimo material posible y los deshechos son reciclados en el mismo centro, dentro del cual se disponen de contenedores de reciclaje con tal de cumplir con la normativa.

En cuanto al impacto ambiental debido al consumo energético y su impacto en términos de las hectáreas de bosque que serían necesarias para compensar el CO₂ emitido, se mostrará a continuación unas tablas donde se calculan estos. Para elaborarlas se ha hecho uso del formulario estándar del Centre Català del Plàstic (CCP) para el seguimiento medioambiental de sus actividades. Cabe destacar que no ha tenido que hacerse uso de movilidad para la realización de este proyecto y por lo tanto no aparecerá en los cálculos.

Tabla 7.1. Tabla del impacto medioambiental del proyecto

Máquina	Potencia [kW]	Horas	Consumo [kWh]	Emisiones [kg CO ₂]	Hectáreas Equivalentes
Brabender	12	27	324	85.54	0.0187
Prensa de platos calientes	3.9	6.75	26.33	6.95	0.0015
Calorímetro de cono	7	10	70	18.48	0.0040
Sistema de compresión (CO₂)	1	12	12	3.17	0.0007
DMTA	4	7	28	7.39	0.0016
TGA	4	7	28	7.39	0.0016
Fluorescentes	0.058	600	34.8	9.19	0.0020
Ordenador	0.2	600	120	31.68	0.0069
Total	32.158	1269.75	643.13	169.79	0.0371

7.2. Medidas de seguridad

En cuanto a las medidas de seguridad, en cada parte de la experimentación se utilizaron los medios correspondientes con tal de garantizar la seguridad. Así pues, durante toda la experimentación se hizo uso de una bata que cubría todo el cuerpo. Durante la manipulación de los materiales en forma de polvo, se hizo uso de cucharas y mascarillas (Figura 7.1) para evitar el perjuicio de estos al entrar en contacto con la piel y las vías respiratorias. Para la manipulación y limpieza de la Brabender y de la prensa, se hizo de guantes de Nylon especiales para altas temperaturas y de los instrumentos de cobre que se ven en la figura 7.2 los cuales están preparados para no rayar la máquina y trabajar a altas temperaturas. También se hizo uso del sistema de ventilación que tiene la sala donde se encuentran estas dos máquinas para evitar una excesiva concentración de partículas en el aire. Cabe remarcar también que tanto la Bravender como la prensa cuentan con sistemas de parada de emergencia por si hubiese algún incidente. En el caso de la Bravender cuenta también con una pesa para asegurar que la mezcla no salga cuando esta se activa a altas velocidades. Por otra parte, la prensa cuenta con una mampara para evitar que en el caso de que un plato se deslice, este caiga encima de los operarios y además cuenta con un funcionamiento que evita que esta baje si no se utilizan las dos manos para accionar el control de la máquina.



Figura 7.1. Fotografía de la mascarilla que se utilizó durante la manipulación de los materiales en polvo.



Figura 7.2. Fotografía de los instrumentos utilizados durante la manipulación y uso de las Brabender y de la prensa.

Durante la realización de los ensayos del cono calorimétrico se hizo uso de la ventilación con la que cuenta la misma máquina así como de la mampara de cristal que tiene para evitar la propagación del calor y las llamas. En esta se hizo utilización también de otros guantes de Nylon para poder operar las muestras cuando se encuentran a altas temperaturas (Figura 7.3). Cabe destacar que esta máquina también cuenta con un sistema de parada de seguridad y además en la misma sala se dispone de un extintor para ser utilizado en caso de incendio (Figura 7.3).



Figura 7.3. Fotografía de los guantes y el extintor que se encuentran en la sala del cono calorimétrico.

Sobre el uso del reactor, como ya se vio anteriormente, este cuenta con varios tornillos así como válvulas de seguridad por si hubiese un problema de sobrepresión con esta. Para el uso de la sierra y la pulidora, se tuvieron en cuenta los sistemas de parada y el uso de gafas protectoras para evitar el daño de los ojos en caso de partículas que pudiesen salir despedidas.

Destacar también que el propio centro del CCP cuenta con medidas de seguridad a la hora de acceder a las instalaciones, así como registros de las máquinas para registrar cualquier incidente o mal funcionamiento con estas y dispone de diversos botiquines de primeros auxilios por si fuese necesario atender heridas leves

8. Planificación y programación temporal

A continuación se expondrá una tabla con todas las tareas realizadas y las horas que aproximadamente se le han dedicado, además del diagrama de Gantt correspondiente. Cabe añadir que la programación de este último se ha visto modificada a causa de problemas primero con la adquisición del material nanométrico lo que provocó un retraso en el comienzo de la experimentación y que esta durará más (Puesto que inicialmente se hicieron las probetas que no contenían este componente). También por los problemas descritos en la memoria a la hora de producir las espumas y posteriormente por los procedimientos a la hora de reservar las máquinas y el personal para llevar a cabo los experimentos.

Tabla 8.1. Tabla de las tareas del proyecto

Tarea	Horas
1.Revisión del estado del arte	200
2.Redacción del Project Charter	75
3.Preparación de los compuesto por mezclado en fundido	53
4.Caracterización de la estabilidad térmica por análisis termogravimétrico (TGA), termomecánica (DMTA) y al fuego (calorimetría de cono)	17
5.Caracterización complementaria	4
6.Interpretación de los resultados y selección de la formulación con mejor comportamiento frente al fuego	7
7.Preparación de precursores sólidos a partir de la formulación considerada más idónea	9
8.Caracterización mecánica, térmica y al fuego de las espumas	10
9.Interpretación, discusión de resultados y conclusiones	20
10.Escritura de la memoria final	200
11.Preparación de la presentación	10
Total	605

En la siguiente página se incluirá un diagrama de Gantt del proyecto (Figura 8.1) donde se puede ver la programación en la que se ha desarrollado este.

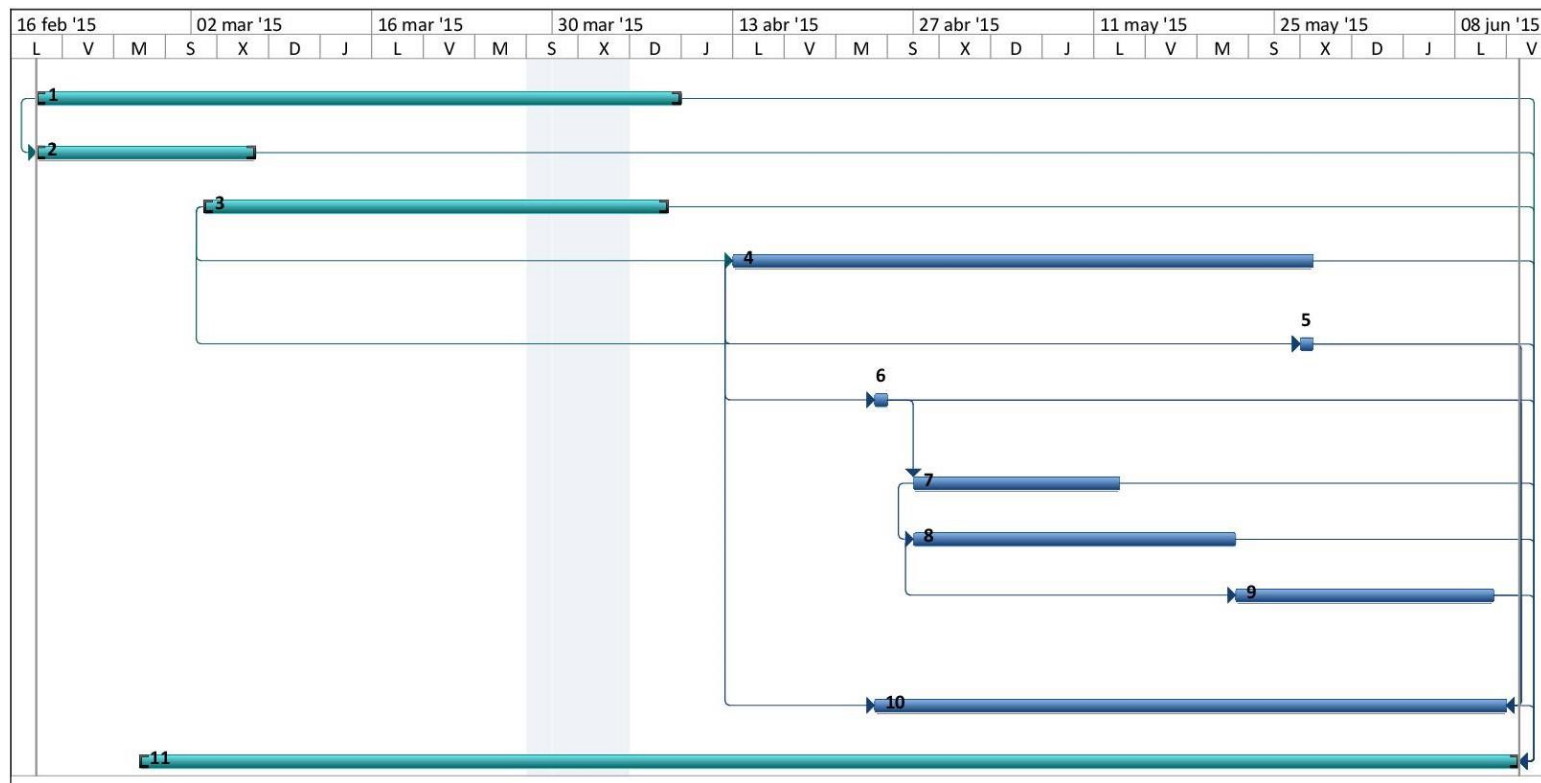


Figura 8.1. Diagrama de Gantt definitivo del proyecto

9. Conclusiones y recomendaciones

Fue posible preparar por mezclado en fundido materiales compuestos y espumas basadas en una matriz polimérica de polipropileno (PP) y de alcohol polivinílico (PVA) con refuerzos híbridos de naturaleza celulósica, cargas minerales y aditivos con propiedades mecánicas mejoradas y sobre todo mejor comportamiento frente al fuego comparativamente al material de referencia de PP y PVA.

En la confección de los precursores sólidos de las distintas formulaciones por moldeo por compresión se comprobó que la compactación era la adecuada, al ser las densidades calculadas experimentalmente próximas a las densidades teóricas calculadas en base a las densidades de cada componente y su respectiva proporción. Posteriormente, el uso del microscopio electrónico de barrido confirmaría esto, al no mostrar vacíos excepto por los debidos a la rotura frágil. Asimismo, las micrografías permitieron constatar la buena interacción y compatibilidad existente entre los aditivos y la matriz polimérica.

El uso de la combinación de refuerzos, cargas minerales y aditivos ha conseguido mejoras sustanciales en las propiedades frente al fuego de la matriz polimérica. Comparativamente, las formulaciones que presentaron mejores resultados a nivel de comportamiento frente al fuego fueron las que no tenían todos los componentes, en particular la formulación sin sílice, por lo que se podría buscar una solución en la que se pudieran implementar todos sin perjudicar el comportamiento frente al fuego.

En cuanto a la espumación por disolución de CO₂ a elevada presión, se hicieron necesarias algunas calibraciones en los procesos con tal de evitar separación entre las fases del compuesto y que la espumación diera como resultado espumas demasiado frágiles. Una vez optimizados estos parámetros, las espumas resultantes mostraron un grado de expansión reducido, por lo que se realizó un ensayo para estimar la cantidad de CO₂ absorbido en el precursor sólido durante la etapa de saturación. Dicha cantidad resultó reducida, debido a la gran cantidad de refuerzos y cargas minerales presentes en los compuestos, los cuales dificultan la disolución del CO₂ en la matriz polimérica.

Los ensayos de calorimetría de cono que se llevaron a cabo para comparar las espumas con el sólido mostraron que se conseguían mejoras como aumentar el tiempo de ignición y la disminución del calor total liberado. Sin embargo también se obtuvo un pico mayor y más estrecho, lo que indica que la combustión se daría de forma más violenta. Por tanto, sería interesante contemplar la posibilidad de incorporar una mayor cantidad de cargas minerales para mejorar

este último aspecto, siempre teniendo en cuenta que dichas cargas minerales limitan la cantidad de CO₂ disuelto en el material y por ende su “espumabilidad”.

Posteriormente, los ensayos de DMTA mostraron que el compuesto que poseía mejor comportamiento frente al fuego tenía un módulo de almacenamiento muy elevado a 30 °C (3979 MPa). Por su parte, la espuma arrojó un valor específico que se aproximaba a la mitad del valor del sólido respectivo.

El análisis termogravimétrico mostró que la adición de aditivos resultaba en que el proceso de pérdida de masa se suavizara, necesitándose una mayor temperatura y aumentando la cantidad de residuo. Al espumar el compuesto se conseguía reducir más la pérdida de masa, siendo que las temperaturas asociadas a cada una de las etapas de descomposición del material se mantenían prácticamente inalteradas.

El análisis mediante microscopia electrónica de barrido permitió el cálculo del tamaño promedio de las celdas así como calcular el número de celdas por unidad de volumen (espumado y sin espumar). Se observó que las medidas de las espumas eran bastante similares en ambas direcciones, además dado su reducido tamaño, las espumas obtenidas se podrían clasificar como espumas micrométricas, aun así se debería intentar incrementar la densidad celular.

Por lo tanto, en un futuro se deberían analizar las propiedades de espumación y mecánicas del resto de formulaciones, con tal de llegar a una solución de compromiso entre conseguir espumas de menor densidad (mayor grado de expansión) reduciendo las cargas minerales y mejorar el comportamiento frente al fuego, el cual se consigue aumentando la cantidad de carga mineral.

Es por esto que para la propuesta de nuevas líneas de investigación, se recomendaría empezar realizando el análisis termogravimétrico (TGA) y térmico-mecánico-dinámico (DMTA) del resto de formulaciones. Posteriormente elegir la(s) formulación(es) con mejor balance de propiedades térmicas y mecánicas, elaborar las probetas pertinentes y proceder a espumarla(s). Si se pudiera, también sería recomendable realizar espumas de todas las formulaciones para poder incluir como criterio en la selección las propiedades de espumación. Una vez seleccionada la(s) formulación(es) de la(s) cual(es) se quieren obtener las propiedades de su espuma, realizar las probetas y proceder a desarrollar con ella los análisis de caracterización. Por último, con todos estos datos proponer las nuevas formulaciones con las que poder seguir el estudio de este tipo de espumas para encontrar la formulación que mejor balance llegue a reunir entre todas las propiedades descritas anteriormente.

En cuanto a las lecciones aprendidas, se han asimilado todos los procesos que son necesarios para llevar a cabo la caracterización de este tipo de compuestos así como la influencia de los parámetros a la hora de llevar a cabo la elaboración de estos. Por último, remarcar que también se ha observado la importancia de las soluciones de compromiso cuando se llega a un punto donde hay elementos que requieren acciones opuestas a causa de la interacción entre ellos.

10. Bibliografía

ARDANUY, M., ANTUNES, M. y VELASCO, J.I. 2010. Preparation and Characterization of Cellulosic Fibre-Reinforced Polypropylene Foams. *Advanced Materials Research*, vol. 123-125, pp. 1183-1186. ISSN 10226680. DOI 10.4028/www.scientific.net/AMR.123-125.1183.

ARDANUY, M., ANTUNES, M. y VELASCO, J.I. 2012. Vegetable fibres from agricultural residues as thermo-mechanical reinforcement in recycled polypropylene-based green foams. *Waste Management*, vol. 32, no. 2, pp. 256-263. ISSN 0956053X. DOI 10.1016/j.wasman.2011.09.022.

BABU, R.P., O'CONNOR, K. y SEERAM, R. 2013. Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Progress in Biomaterials* [en línea], vol. 2, pp. 8. ISSN 2194-0517. DOI 10.1186/2194-0517-2-8. Disponible en: <http://www.progressbiomaterials.com/content/2/1/8>.

BAKIS, C.E., BANK, L.C., BROWN, V.L., COSENZA, E., DAVALOS, J.F., LESKO, J.J., MACHIDA, A., RIZKALLA, S.H. y TRIANTAFILLOU, T.C. 2002. Fiber-reinforced polymer composites for construction - State-of-the-art review. *Journal of Composites for Construction* [en línea], vol. 6, no. May, pp. 73-87. ISSN 10900268. DOI 10.1061/(ASCE)1090-0268(2002)6:2(73). Disponible en: [http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0268\(2002\)6:2\(73\)](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0268(2002)6:2(73)).

BESEDNJAK, A. 2005. *Materiales compuestos Procesos de fabricación de embarcaciones* [en línea]. Barcelona : Edicions UPC. [Consulta: 13 marzo 2015]. ISBN 9788498802108. Disponible en: http://cataleg.upc.edu/record=b1292002~S1*cat.

FAGHIHI, J., MORSHEDIAN, J. y AHMADI, S. 2008. Effect of fillers on the fire retardant properties of intumescent polypropylene compounds. *Polymers and Polymer Composites*, vol. 16, pp. 315-322. ISSN 09673911. DOI 10.1016/S0141-3910(03)00187-3.

FARUK, O., BLEDZKI, A.K., FINK, H.P. y SAIN, M. 2012. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. *Progress in Polymer Science* [en línea], vol. 37, no. 11, pp. 1552-1596. ISSN 00796700. DOI 10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>.

FARUK, O., BLEDZKI, A.K. y MATUANA, L.M. 2007. Microcellular foamed wood-plastic composites by different processes: A review. *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 292, pp. 113-127. ISSN 14387492. DOI 10.1002/mame.200600406.

FOWLER, D.W. 1999. Polymers in concrete: A vision for the 21st century. *Cement and Concrete Composites*, vol. 21, pp. 449-452. ISSN 09589465. DOI 10.1016/S0958-9465(99)00032-3.

HANSEN, R. 1993. *Handbook of polymeric foams and foam technology*, Daniel Klempner and Kurt C. Frisch, eds., Hanser Publishers, Munich, Germany, 1992,

442 pp. price: \$148.00. (Distributed in the U.S. and Canada by Oxford University Press, New York.) [en línea]. S.l.: s.n. ISBN 1859573886. Disponible en: <http://doi.wiley.com/10.1002/pola.1993.080310535>.

ICHAZO, M.N., ALBANO, C., GONZÁLEZ, J., PERERA, R. y CANDAL, M. V. 2001. Polypropylene/wood flour composites: Treatments and properties. *Composite Structures*, vol. 54, pp. 207-214. ISSN 02638223. DOI 10.1016/S0263-8223(01)00089-7.

LEE, L.J., ZENG, C., CAO, X., HAN, X., SHEN, J. y XU, G. 2005. Polymer nanocomposite foams. *Composites Science and Technology*, vol. 65, pp. 2344-2363. ISSN 02663538. DOI 10.1016/j.compscitech.2005.06.016.

LU, H., WILKIE, C.A., DING, M. y SONG, L. 2011. Flammability performance of poly(vinyl alcohol) nanocomposites with zirconium phosphate and layered silicates. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96, no. 7, pp. 1219-1224.

MAROSI, G., MÁRTON, A., SZÉP, A., CSONTOS, I., KESZEI, S., ZIMONYI, E., TOTH, A., ALMERAS, X. y LE BRAS, M. 2003. Fire retardancy effect of migration in polypropylene nanocomposites induced by modified interlayer. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 82, pp. 379-385. ISSN 01413910. DOI 10.1016/S0141-3910(03)00223-4.

SATYANARAYANA, K.G., ARIZAGA, G.G.C. y WYPYCH, F. 2009. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 34, no. 9, pp. 982-1021. ISSN 00796700. DOI 10.1016/j.progpolymsci.2008.12.002.

SINHA RAY, S. y OKAMOTO, M. 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 28, pp. 1539-1641. ISSN 00796700. DOI 10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002.

SOUSA PAIS ANTUNES, M. de, 2010. *Preparación y caracterización de espumas multifuncionales a base de nanocompuestos de poliolefinas* [en línea]. 23 julio 2010. S.l.: Universitat Politècnica de Catalunya. [Consulta: 1 abril 2015]. ISBN urn:isbn:9788469377000. Disponible en: <http://upcommons.upc.edu/handle/10803/6070>.

WANG, D.L., LIU, Y., WANG, D.Y., ZHAO, C.X., MOU, Y.R. y WANG, Y.Z. 2007. A novel intumescent flame-retardant system containing metal chelates for polyvinyl alcohol. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, no. 8, pp. 1555-1564.

WILKIE, C. a. y MORGAN, A.B. 2012. *Fire Retardancy of Polymeric Materials, Second Edition*. S.l.: s.n. ISBN 9781420083996.

WILLIAMS, J.C. y STARKE, E. a. 2003. Progress in structural materials for aerospace systems. *Acta Materialia*, vol. 51, pp. 5775-5799. ISSN 13596454. DOI 10.1016/j.actamat.2003.08.023.

WINEY, K.I. y VAIA, R.A. 2011. Polymer Nanocomposites. *MRS Bulletin* [en línea], vol. 32, no. 04, pp. 314-322. [Consulta: 18 marzo 2015]. ISSN 0883-7694. DOI 10.1557/mrs2007.229. Disponible en: http://journals.cambridge.org/abstract_S0883769400009350.

ZHANG, S. y HORROCKS, a. R. 2003. A review of flame retardant polypropylene fibres. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 28, pp. 1517-1538. ISSN 00796700. DOI 10.1016/j.progpolymsci.2003.09.001.

ZHANG, Z.X., ZHANG, J., LU, B.X., XIN, Z.X., KANG, C.K. y KIM, J.K. 2012. Effect of flame retardants on mechanical properties, flammability and foamability of PP/wood-fiber composites. *Composites Part B: Engineering* [en línea], vol. 43, no. 2, pp. 150-158. ISSN 13598368. DOI 10.1016/j.compositesb.2011.06.020. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.06.020>.

ZHAO, C.-X., LIU, Y., WANG, D.-Y., WANG, D.-L. y WANG, Y.-Z., 2008. *Synergistic effect of ammonium polyphosphate and layered double hydroxide on flame retardant properties of poly(vinyl alcohol)*. 2008. S.l.: s.n.

ISO 5660-1, *Reaction to fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate – Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method)*.